

UNIVERSITÉ DE DIJON

Année scolaire 1944-1945

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

(MENTION SCIENCES)

PAR

JEAN KIGER

DOCTEUR EN PHARMACIE

PHARMACIEN CAPITAINE

DIRECTEUR DU LABORATOIRE RÉGIONAL DU RAVITAILLEMENT DE DIJON

1^{re} THÈSE. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VALEUR
ALIMENTAIRE DU PAIN D'ÉPICES ET DES
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES PRODUITES
AU COURS DE SA FABRICATION.

2^{me} THÈSE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Octobre 1944, devant la Commission d'examen

JURY	{	MM. SIMON,	{	<i>Président.</i>
		LOMBARD,		<i>Examineurs.</i>
		DECOMBE,		

DIJON

IMPRIMERIE DARANTIERE

1944

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
VALEUR ALIMENTAIRE DU PAIN D'ÉPICES
ET DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES
PRODUITES AU COURS DE SA FABRICATION

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

ADMINISTRATION

Doyen : M. BUGNON
Assesseur : M. LAGRANGE
Secrétaire : M. VIAN

Doyens honoraires

MM. BATAILLON, RECOURA.

Professeurs honoraires

MM. METZNER, TOPSENT, VOISENET.

Professeurs titulaires

MM.
LAGRANGE..... *Calcul différentiel et intégral et Mathématiques générales.*
GEVREY *Mécanique rationnelle et appliquée.*
N. *Physique générale et Chimie-physique.*
SIMON..... *Physique industrielle et Physique S. P. C. N.*
LOMBARD *Chimie générale.*
DECOMBE *Chimie appliquée et Chimie S. P. C. N.*
DENIS *Zoologie et Physiologie animale.*
BUGNON *Botanique et Biologie végétale S. P. C. N.*
CIRY *Géologie, Géographie physique et Minéralogie.*

Chargés de cours complémentaires

MM.
DURRANDE *Mathématiques générales.*
AMIOT *Physique générale.*
BOUCHARD *Physique industrielle.*
TUOT..... *Chimie S. P. C. N.*

Chefs de travaux

MM.
BELLET *Maître de Conférences-adjoint, Chimie.*
DOLADILHE..... *Physique.*

Assistants

M. AMIOT *Physique générale.*
M. BOUCHARD..... *Physique industrielle et Physique S. P. C. N.*
M^{me} GUYARD *Chimie générale.*
M^{lle} MATHEY *Chimie appliquée.*
M. CHAUDONNERET. *Zoologie.*
M. ARNAL *Botanique.*
N. *Géologie.*

UNIVERSITÉ DE DIJON
Année scolaire 1944-1945

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

(MENTION SCIENCES)

PAR

JEAN KIGER

DOCTEUR EN PHARMACIE

PHARMACIEN CAPITAINE

DIRECTEUR DU LABORATOIRE RÉGIONAL DU RAVITAILLEMENT DE DIJON

1^{re} THÈSE. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VALEUR
ALIMENTAIRE DU PAIN D'ÉPICES ET DES
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES PRODUITES
AU COURS DE SA FABRICATION.

2^{me} THÈSE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Octobre 1944, devant la Commission d'examen

JURY	{	MM. SIMON,	<i>Président.</i>
		LOMBARD,	{ <i>Examineurs.</i>
		DECOMBE,	

DIJON
IMPRIMERIE DARANTIERE
1944



A MES PARENTS

A MA FEMME ET A MON FILS

AUX PHARMACIENS MILITAIRES
PARMENTIER, MILLON, BALLAND, PELLERIN ^{ET} BRUÈRE

*Dont les études sur les denrées alimentaires en général
(et plus particulièrement sur la panification) nous ont
été d'un précieux enseignement.*

MEIS ET AMICIS

INTRODUCTION

Parmi les confections culinaires que la tradition nous a transmis au cours des siècles, le pain d'épices tient une place de choix et, s'il ne jouit pas d'un développement commercial aussi grand que le pain proprement dit, sa renommée n'en est pas moins très étendue et ses variétés innombrables. Il présente, en effet, des caractères très spéciaux qui en font un produit de boulangerie par certains aspects (d'où son nom) et une pâtisserie par d'autres, en flattant le goût prédilectif qu'a toujours montré l'homme pour les matières alimentaires sucrées et aromatiques.

Le pain d'épices n'est cependant pas comme certaines autres pâtisseries (telles que brioches, madeleines, meringues ou macarons) d'une composition et d'une fabrication rigoureusement constantes : sa formule et sa présentation varient selon les régions et même d'après chaque fabricant au gré des goûts locaux ou de l'inspiration de celui qui les confectionne. Cependant, les caractères généraux de ce produit sont les suivants :

1° Il se distingue du pain ordinaire en ce qu'il est sucré, que sa fabrication se fait sans fermentation, contrairement à ce qui a pu être dit d'une certaine « *fermentation pain d'épicière* », comme nous le démontrerons plus loin, et qu'il présente une teneur en eau bien moins considérable que ce dernier, ce qui permet de le conserver beaucoup plus longtemps ; c'est en effet un véritable « *confit de farine aromatisé* ».

2° Il n'a rien de comparable, d'autre part, avec les produits de biscuiterie dans lesquels entre presque toujours du saccharose, tandis que le pain d'épices n'en renferme pas en principe, ses éléments sucrants étant constitués par divers sucres réducteurs, seuls ou en mélange. Sa consistance et sa saveur onctueuses et molles correspondent précisément à cette différence de constitution.

3° Bien qu'il soit cependant compris dans la grande classe des pâtisseries, il se différencie de celles-ci par le fait que, lors de sa fabrication, il n'est pas utilisé de matières grasses ou de lait (1), ni d'œufs entiers ou de

(1) Sauf dans certaines variétés allemandes qui sont plutôt des pâtisseries vraies que du pain d'épices.

blancs montés en neige, ce qui précisément caractérise la plupart des pâtisseries. Il a ainsi sur ces dernières le grand avantage d'une bonne conservation sans risque de rancissement, ce qui, ajouté à son taux de sucres assez élevé et à son humidité non excessive, contribue à en faire un produit de réserve étonnamment intéressant, comme l'avaient déjà reconnu les Germains, il y a plusieurs siècles, en l'utilisant pour l'approvisionnement de leurs armées, et comme l'a compris le *Service des Prisonniers de Guerre de la Croix-Rouge Française* qui, depuis juin 1940, assure des envois réguliers de pains d'épices à nos prisonniers.

D'après les variétés et les proportions des matières premières employées (farine, produits sucrants et épices), il existe toute une gamme de pains d'épices, plus ou moins « *confits* », qui a encore été de beaucoup accrue par l'habileté de certains Maîtres et Faiseurs ayant mis en vogue diverses figurines et scènes. En France, la majeure partie du pain d'épices fabriqué se débite à l'état de « *pavés* » ou « *barres* », de poids et formes diverses, le reste constituant les « *petites fabrications* » (notamment les célèbres « *cœurs en pain d'épices* », les « *nonnettes* », les « *glacés minces* »), qui ont d'ailleurs un assez gros débit dans certaines régions selon les goûts locaux.

Nous avons eu déjà l'occasion en 1941, alors que nous étions Adjoint au Laboratoire Central de Chimie d'Études et de Contrôle du Ministère du Ravitaillement, d'examiner des pains d'épices spéciaux à la farine d'arachide. Mais depuis que nous avons été appelé en juillet 1942 à diriger le Laboratoire Régional du Ravitaillement de Dijon, les examens de cette denrée se sont faits plus fréquents et, comme nous recherchions des données industrielles et pratiques sur sa fabrication et sa composition, nous avons constaté qu'aucune étude chimique n'avait été réalisée à son sujet. Or, *qu'est-ce que le pain d'épices ?* lorsqu'on leur pose cette question, beaucoup s'avouent ignorants et ne peuvent donner une définition exacte de ce produit. C'est qu'en effet, si le pain d'épices français a fait l'objet de quelques rares brochures publicitaires, il n'a jamais été publié à son sujet d'étude industrielle ou chimique, si ce n'est des résultats d'analyses assez fragmentaires, parfois même partiellement erronés. Aussi, avons nous jugé utile de combler cette lacune en présentant une étude de la question.

Le point de départ de nos recherches a été la constatation, lors d'essais pour le Service des Prisonniers de Guerre, que la quantité de sucres dans le produit fini est inférieure à celle qui a été mise en œuvre au cours de la fabrication, de sorte que l'on pouvait croire *a priori* à un détournement de sucre par le fabricant. La question était donc d'importance. Nos expériences ont mis en lumière qu'il n'en était rien et qu'une certaine quantité de sucre disparaît lors de la fabrication. Cette disparition, comme nous le montrerons, n'est pas le fait d'une caramélisation partielle, pratiquement négligeable aux températures de cuisson auxquelles on opère ; elle n'est pas non plus le fait d'une fermentation de la pâte, car nous avons démontré qu'il n'y avait pas de « *fermentation pain d'épicière* » contrairement à l'opinion couramment admise dans les milieux professionnels.

Nous avons également porté notre attention sur le *rapport Calcium/Phosphore*. En effet, les travaux récents de physiologistes, parmi lesquels ceux de HESS, MC COLLUM, PAPPENHEIMER et SHERMAN, ont montré que l'assimilation convenable du calcium par l'organisme ne correspond pas uniquement à sa plus ou moins grande proportion dans les aliments, mais est sous la dépendance étroite d'un certain nombre de facteurs dont le principal est le *rapport Calcium/Phosphore* qui doit être voisin de 0,6 à 0,8 pour l'homme adulte normal comme pour l'adolescent. Nous verrons que si le pain d'épices du genre Couque est assez éloigné de cet optimum, celui du type Dijon aux œufs s'en rapproche un peu plus, outre le fait qu'il offre un apport calcique plus important.

D'autre part, cette assimilation du calcium est aussi, dans une certaine mesure, fonction de la présence de vitamine D. Malheureusement nous n'avons pu effectuer de déterminations de ce facteur dans le pain d'épices car le simple calcul des proportions de vitamine D qui lui sont apportées par ses constituants, permet de se rendre compte que, pour le genre aux œufs (le seul intéressant en la matière), l'emploi de la méthode de BROCKMANN et YUN HWANG CHEN utilisant le photomètre de PULFRICH ne saurait être satisfaisant, un dosage, pratiqué même sur des quantités de matière assez considérables, donnant des résultats au-dessous de la limite de sensibilité du dit appareil.

De plus, nous avons déterminé sur tous les échantillons étudiés la valeur énergétique exprimée en Calories par kilogramme de denrée. On sait que cette détermination ne se fait pas par combustion calorimétrique, mais par simple calcul après avoir dosé les divers éléments organiques constitutifs de la substance : lipides, protides et glucides.

Comme les variétés de pains d'épices sont assez nombreuses, nous nous sommes borné dans nos recherches à examiner les deux grandes variétés commerciales françaises : le genre *Dijon* et la *Couque* et, pour certaines déterminations seulement, la *Demi-Couque*.

Notre travail comprend trois parties :

I. Définition et étude historique du pain d'épices.

II. Fabrication du pain d'épices.

Cette partie se divise en deux chapitres : le premier précise les *principes de la fabrication* et le second comporte une *étude rapide des diverses matières premières* servant à confectionner le pain d'épices, avec quelques détails sur les points qui nous seront utiles dans la suite de notre exposé.

III. Études expérimentales relatives au pain d'épices.

Cette troisième partie, qui constitue l'exposé de nos recherches sur le pain d'épices, comprend trois chapitres, d'inégale importance d'ailleurs,

le dernier étant nettement plus développé et constituant la partie capitale de notre étude.

Chapitre I. — Appréciation des caractères organoleptiques du pain d'épices.

Chapitre II. — Examen microscopique du pain d'épices.

Chapitre III. — Étude chimique de la fabrication pain d'épicière.

Ce chapitre se divise en deux sous-chapitres :

Le premier traite de l'*examen de quelques matières premières* particulièrement importantes ou intéressantes que nous avons été conduit à étudier au cours de nos travaux.

Le second constitue l'*étude chimique du pain d'épices et de ses pâtes*. Il comprend la détermination des divers éléments constitutifs : les cendres et leurs constituants minéraux indispensables pour la détermination du *rapport Calcium/Phosphore*, ainsi que les principes organiques fondamentaux (lipides, protides et glucides) nécessaires pour la détermination de la valeur énergétique. La question des sucres occupe la première place. Nous exposons en particulier la méthode que nous avons utilisée pour effectuer des dosages rapides en série et nous précisons comment nous avons mis en évidence la disparition inattendue d'une certaine quantité de sucre au cours de la fabrication. Nous tentons enfin de donner une explication de ce phénomène.

Nous tenons à adresser ici nos vifs et sincères remerciements aux Établissements BROSSIER-LÉCOT et PHILBÉE, fabricants de pain d'épices à Dijon, qui ont eu la grande obligeance de mettre leurs usines à notre disposition pour y procéder aux nombreuses expériences que nous avons faites sur le pain d'épices.

A Monsieur le Professeur SIMON, qui nous a fait le grand honneur d'accepter de présider notre Jury, à Monsieur le Professeur LOMBARD, qui a bien voulu juger notre thèse, ainsi qu'à Monsieur le Professeur DECOMBE, qui nous a éclairé de ses conseils bienveillants et amicaux, nous adressons nos vifs remerciements et l'expression de notre respectueuse gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

DÉFINITION ET ÉTUDE HISTORIQUE DU PAIN D'ÉPICES

Les deux *Encyclopédies*, dans leurs éditions de 1765 et de 1885 à 1902, ont cité le pain d'épices parmi les spécialités culinaires de l'époque, tout en donnant d'ailleurs des définitions incomplètes de ce produit, de même que le *Dictionnaire Universel de Trévoux*, en 1771 ; parmi les plus célèbres variétés de cette spécialité étaient citées celles de Reims et de Dijon. Les *Congrès Internationaux pour la Répression des Fraudes* de 1908 et 1909, précisèrent les opérations normales et facultatives de sa fabrication ; ils émirent notamment le vœu d'interdiction de l'emploi de la potasse perlasse et du sulfure de potassium comme substances artificielles de levée. La récente Décision n° 5 du 20 juillet 1943 du *Comité d'Organisation de la Biscuiterie et du Pain d'épices* a complété, bien qu'encore imparfaitement, les définitions précédentes. Voici donc la définition complète de cette spécialité, telle que nous estimons qu'elle devrait être précisée :

« Le pain d'épices est un aliment sucré dont les éléments constitutifs essentiels sont la farine (de froment ou de seigle) et un produit sucrant autre que du saccharose (tel que miel, sucre interverti, glucose, moût de raisin, mélasse de sucrerie raffinée), seul ou en mélange ; le tout, additionné ou non d'épices et d'aromates, avec ou sans jaune d'œuf, est soumis, après addition de levure, levain ou succédanés chimiques (bicarbonate de soude ou carbonate d'ammoniaque), à une cuisson appropriée, qui lui communique sa teinte sui generis ».

L'origine du pain d'épices remonte aux temps les plus reculés et il semble qu'elle a coïncidé avec l'art de cuire la farine en pain. Il y a déjà très longtemps avant notre Ère que les Anciens offraient en présents à leurs Idoles, lors des jours de fête, des pains cuits avec du miel. Ce « *pain au miel* » (*panis mellitus*) a été très apprécié dans tout le monde antique et spécialement chez les Gréco-Romains. Pendant le Moyen Age il n'est rien connu de précis à son sujet. Il faut remonter vers les années 1200 à 1400 pour voir son évolution s'accroître en Europe et sa différenciation

se préciser peu à peu selon les régions ; il devient alors une spécialité qui est baptisée, selon les lieux, d'un nom particulier : « *Boichet* », « *Pain de gaulderye* », « *Pain d'épice* » (1), « *Pain d'épices* », « *Couques* », « *Hönigkuchen* », « *Lebkuchen* »,....

En France, les deux berceaux principaux de cette spécialité, qui devait devenir le pain d'épices, sont Dijon et Reims, sans que des dates précises puissent être fixées à cette évolution. Au cours du dernier siècle, le pain d'épices de Dijon acquit une réputation distançant nettement celle des autres cités françaises qui lui faisaient concurrence.

En Allemagne les textes sur l'origine des « *Lebkuchen* » permettent de remonter jusqu'en 1108. Dans ce pays, c'est la ville de Nuremberg qui vient nettement en tête de la production tant au point de vue quantité que qualité et variété des fabrications.

En Suisse également les « *Leckerly* » bâlois ont une origine fort ancienne.

Actuellement la fabrication européenne du pain d'épices est très importante et très variée ; les quantités annuellement fabriquées par cette industrie spéciale se chiffrent par milliers de tonnes.

(1) En France, le mot épice a été employé au singulier dans ce nom composé jusqu'au début du xix^e siècle, puis est brusquement passé au pluriel, sans que nous ayons pu en éclaircir le motif ni la date exacte. En Belgique, il a conservé encore actuellement son orthographe au singulier.

DEUXIÈME PARTIE

FABRICATION DU PAIN D'ÉPICES

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES DE LA FABRICATION

Le principe général de la fabrication du pain d'épices consiste, comme nous l'avons défini plus haut, en la cuisson, dans des conditions particulières, d'un mélange de farine et de matières sucrantes, éventuellement épicé ou aromatisé et additionné de substances levantes le plus souvent artificielles. D'après la nature des matières premières employées à cet effet, les fabrications se différencient en :

PAINS D'ÉPICES GENRE DIJON : *à la farine de blé exclusivement*, additionnée de matières sucrantes variées, seules ou en mélange, telles que miel, sucre interverti ou glucose, de jaune d'œuf, de parfums ou d'épices. *Le taux de sucrage du produit fini ne dépasse pas 33 %*. La substance levante employée est le bicarbonate de soude pour les pavés et un mélange de bicarbonate de soude et de carbonate d'ammoniaque pour les fantaisies. Les « *Lebkuchen* » allemands correspondent à ce genre de fabrication.

COUQUES : *à la farine de seigle exclusivement*, additionnée des mêmes matières sucrantes, mais où il peut être incorporé de la mélasse. *Le degré de sucrage varie de 44 à 53 %*. Il n'y a pas de jaune d'œuf. La substance de levée employée en France est le bicarbonate de soude ou un mélange de bicarbonate de soude et de carbonate d'ammoniaque ; en Belgique et en Europe Centrale, on préfère recourir au carbonate de potasse au lieu du bicarbonate de soude ; dans certaines régions de ces derniers pays, on emploie même le sulfure de potassium.

DEMI-COUQUES : *leur degré de sucrage est plus faible* que celui des Couques : il varie de 36 à 44 %. Elles ne renferment généralement pas de jaune d'œuf. On distingue dans ce genre :

le type « REIMS », *exclusivement au seigle*,

le type « COUQUE BATARDE » et « COUQUE DIJONNAISE », *renfermant des proportions variables de farines de seigle et de blé*.

La fabrication a lieu en plusieurs temps :

1° *Confection des pâtes-mères* : celles-ci sont un mélange de farine et de matières sucrantes, ces dernières ayant été préalablement fondues et amenées à une douce chaleur (50 à 60°) pour faciliter leur incorporation à la farine. Les pâtes-mères ne comportent en général qu'une seule matière sucrante et qu'une seule variété de farine ; ce n'est que plus tard (au braquage) que leur mélange donnera les *pâtes mixtes*.

Les pâtes sont laissées à vieillir en cave pendant de longues semaines ; on dit qu'elles *pourrissent* et subissent la *fermentation pain d'épicière* ; nous verrons au cours de notre étude que cette dernière assertion est fausse.

2° *Braquage et mise en forme* : après repos convenable des pâtes-mères, qui est parfois actuellement très écourté (1), on reprend celles-ci et les mélange en proportions convenables. On y ajoute des épices ou parfums, du jaune d'œuf éventuellement, et finalement les substances levantes.

Ces opérations constituent le *braquage* ou *talonnage*. La pâte est alors intimement mélangée, façonnée et pâtonnée. On la met en moules convenables. Elle est prête à l'enfournement qui doit alors avoir lieu aussitôt.

3° *Cuisson* : Celle-ci a lieu dans des fours spéciaux, généralement sans évacuation de vapeur, à système de chauffe enveloppant la chambre de cuisson. La température de cuisson varie de 100 à 200° selon les variétés, tandis qu'en boulangerie ordinaire elle atteint 250 à 300°. Seules les petites fantaisies non emmoulées supportent une chaleur de 260°, mais le temps de cuisson est alors très réduit (6 à 10 minutes). La durée moyenne du chauffage est de une à deux heures, rarement plus (Couques belges).

La perte de poids au cours de la cuisson est de 5 à 8 p. 100, alors qu'elle atteint 12 à 25 p. 100 dans le pain ordinaire (qui ne perd presque uniquement que de l'eau). Elle ne porte d'ailleurs pas sur les mêmes matières comme nous le démontrerons au cours de notre étude.

4° *Parage* : Afin d'améliorer la présentation des pains d'épices, ceux-ci sont très souvent parés de glaçages, couvertures et fruits confits divers, ce qui constitue une branche annexe importante de l'industrie pain d'épicière.

(1) Mais c'est un tort, car une pâte reposée n'a pas besoin d'autant de substances levantes et donne un produit fini de bien meilleure qualité qu'une pâte fraîche immédiatement travaillée.

CHAPITRE II

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MATIÈRES PREMIÈRES

Afin de faciliter notre étude ultérieure, nous avons réuni dans ce chapitre quelques renseignements d'ordre chimique ou technique relatifs à certaines matières premières intéressantes.

1° **Farines** : Les principales variétés de farines employées dans la confection du pain d'épices sont celles de *blé* et de *seigle*. Celle de *millet* a servi vers le xvi^e siècle dans la fabrication des « *pains de gaulderye* » ; celle de *maïs* entre dans certaines spécialités étrangères. Notons que, depuis la présente guerre, des essais ont eu lieu dans un but d'économie de matières premières pour incorporer dans cette spécialité de la *farine de tourteau d'arachide alimentaire*, ce qui a donné des résultats intéressants comme nous le verrons page 87. Citons encore la confection de pains d'épices avec de la *farine de vesce* dont nous avons eu l'occasion d'examiner quelques échantillons (voir page 87.)

Voici, à titre indicatif, les proportions des divers éléments constitutifs principaux de ces diverses farines, qui nous seront utiles au cours de l'étude chimique du pain d'épices :

FARINE DE BLÉ (*d'après le taux d'extraction*) (1)

	65 %	75 %	80 %	85 %
Cendres (2), en g. p. 100	0,45 à 0,60	0,55 à 0,75	0,60 à 0,90	0,90 à 1,35
Matières grasses (2)	0,90 à 1,40	1,10 à 1,50	1,15 à 1,70	1,20 à 2,20
Cellulose (2)	0,15 à 0,35	0,20 à 0,45	0,45 à 0,80	1,15 à 1,65
Humidité (3)	variable de 12,0 à 16,0			
Matières azotées (3)	variables de 6,5 à 15,0			
Phosphore (4), en mg. p. 100	113	200	250	328

(1) D'après *Instruction relative à l'examen de la farine*, du Bureau Central des Recherches, Paris, 1943, p. 23.

(2) Résultats rapportés à 100 g. de matière sèche.

(3) Selon la conduite de la mouture et la qualité du blé utilisé. Ces résultats sont rapportés au produit tel quel et non à la matière sèche.

(4) D'après SULLIVAN, DELGA, ROUQUETTE et ANDRÉ.

AUTRES FARINES (1)

	SEIGLE à 60 % (2)	ORGE (2)	MAÏS à 86 % (3)	ARACHIDE alimen- taire (4)	MILLET (5)
Humidité en g. p. 100	12,3	11,8	12,2 à 13,18	8,0	12,43
Cendres	0,90	1,0	1,12 à 1,36	5,6	2,05
Matières grasses	1,35	2,0	4,14 à 4,29	1,8	4,31
Matières azotées	6,27	8,9	8,73 à 9,23	46,5	8,15
Cellulose	0,68	0,38	0,93 à 2,36	4,0	2,64
Glucides assimilables.	78,5	75,92	70,23 à 75,23	34,1	70,42
Calcium en mg. p. 100	—	—	—	146 (6)	—
Phosphore — —	320	300	300	118 (6)	310
Valeur énergétique, en calories utilisables par Kg. (7)	3410	3460	environ 3465	3225	3415

2° Matières sucrantes :

A. — MIEL : Le miel est une matière sucrée constituée par le nectar et les produits d'exsudation des plantes, recueillis, transformés et emmagasinés dans des « rayons » par des insectes du groupe des Hyménoptères : les Abeilles (*Apis mellifica* L. et *Apis dorsata* FABRICIUS).

Au point de vue chimique le miel est constitué, exclusion faite de l'eau qu'il renferme, en presque totalité par des glucides directement assimilables : le glucose et le lévulose, en proportions légèrement variables, ce qui conditionne la consistance du produit : le lévulose en solution concentrée reste à l'état liquide, tandis que le glucose a tendance à cristalliser en petites granulations, surtout quand sa proportion excède nettement celle du lévulose.

Voici à titre documentaire la composition centésimale moyenne des miels français (8) :

Densité	1,38 à 1,40
Eau	15,0 à 20,9 (rarement plus ; jamais plus de 25)
Matières minérales { miels blancs	0,01 à 0,08
{ miels blonds	0,07 à 0,32
{ miels roux	0,17 à 0,40
Matières grasses	traces indosables
Protides (N×6,25)	0,20 à 2,67 (la moyenne étant de 1,33)
Glucides	77,3 à 85,4

(1) L'analyse de la farine de vesce est donnée p. 32.

(2) D'après BALLAND, « Les aliments ».

(3) D'après BALLAND, Composition de quelques farines et sous-produits de mouture de succédanés du blé. *Ann. Fals. et Fr.*, 1918, 388.

(4) D'après *Farine d'arachide*. Annexe II du IV^e Rapport sur les travaux du Bureau Central des Recherches, Paris, 1941, 38.

(5) D'après ALQUIER.

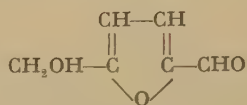
(6) D'après nos propres analyses.

(7) Calculs d'après les coefficients d'ATWATER arrondis : 8,5 — 3,7 — 3,9.

(8) D'après les résultats d'ALQUIER, MOREAU, MUTTELET et RONNET.

filtré et additionné à un égal volume de réactif au nitrate d'argent ammoniacal ; on porte alors le mélange exactement cinq minutes dans un bain-marie bouillant : les miels naturels donnent une teinte rouge ou jaune rougeâtre fluorescent ; les miels falsifiés réduisent plus ou moins le réactif et donnent un liquide brun sale, non fluorescent, avec précipité plus ou moins abondant et même dépôt d'argent sur le tube. Cette réaction est mal expliquée et un résultat négatif ou peu net ne permet pas de conclure avec certitude ; elle est gênée dans le cas des miels fortement chargés de matières albuminoïdes (miels américains).

d) *Réaction de FIEHE* : le sucre interverti, provenant du dédoublement du saccharose à chaud, renferme toujours de l' ω -hydroxy-méthylfurfural (ou hydroxy-méthylfurfural).



qui résulte de la deshydratation du lévulose, alors que le miel naturel n'en contient pas. Ce dérivé donne avec le réactif de FIEHE (acide chlorhydrique concentré de densité 1,12, renfermant 1 p. 100 de résorcine) une coloration variant du rose pâle au rouge sang selon la quantité de ce composé.

Pour effectuer la réaction, on triture au mortier 20 g. de miel avec 20 cm³ d'éther ; on filtre, puis évapore la solution étherée ; sur le résidu on verse quelques gouttes de réactif de FIEHE : la réaction est considérée comme positive (c'est-à-dire que le miel est fraudé) si la coloration obtenue est rouge cerise nette et persiste 24 heures. Mais beaucoup de précautions (1) et une grande habitude sont nécessaires pour conclure avec certitude. Certains auteurs allemands prétendent même pouvoir ainsi doser la quantité de sucre interverti introduit frauduleusement. Cette réaction, bien que très discutée dans le passé, est d'une grande utilité et elle est toujours négative avec les miels naturels non cuits.

C. — **GLUCOSE** : Le glucose commercialement employé est un produit provenant de la transformation de l'amidon ou de la dextrine par ébullition avec les acides ; les matières premières servant à sa fabrication sont le plus souvent l'*amidon de maïs* et la *fécule de pomme de terre*.

On trouve le glucose dans le commerce sous diverses formes : *sirop de glucose* (*Kapillärsirup* des allemands), *glucose cristal*, *glucose massé* (le plus fréquent en pain d'épicerie ; sa composition est donnée page 35) et *glucose pur*.

D. — **SUCRE DE RAISIN** OU « MOÛTS DE RAISINS CONCENTRÉS » : Bien que le nom de « sucre de raisin » soit souvent donné au glucose, qui effectivement est une des matières sucrées essentielles du raisin (*Traubenzucker* des Allemands), on trouve dans le commerce depuis ces dernières années des matières alimentaires dénommées *sucre de raisin* ou *miel de raisin* (ce terme étant d'ailleurs impropre, le miel provenant exclusivement des

(1) Voir KLING, p. 363, MATHIEU et STECKLIN.

abeilles) ; celles-ci sont constituées par le produit de la concentration plus ou moins poussée des moûts de raisin non utilisés en vinification.

Les moûts concentrés n'étaient, en pratique, pas utilisés en pain d'épicerie jusqu'à ces dernières années. Ce n'est que depuis 1940 que de nouveaux essais d'incorporation ont été repris, qui ont donné toute satisfaction, confirmant en cela les conclusions de PARMENTIER, qui en son temps avait déjà fait fabriquer du pain d'épices avec du *sirop de raisin* au lieu de miel : « *le produit obtenu était, disait-il, plus fin, plus délicat et plus facile à mâcher que le pain d'épices ordinaire* ».

E. — SACCHAROSE ET SES DÉRIVÉS : si, en France, le saccharose n'entre pas directement dans la fabrication du pain d'épices, il est cependant à la base des nombreuses variétés de glaçages et ornements destinés à sa parure. De plus, ses sous-produits de fabrication, comme la mélasse et les cassonades, servent à confectionner certaines variétés de pains d'épices dans diverses régions. Enfin le caramel et le sucre brûlé, qui sont plus ou moins ses dérivés, communiquent leur coloration au produit fini.

Voici la composition chimique de ces diverses substances :

	Sucre (1)		Mélasse de betterave (2)			Mélasse pure de canne (3)
	raffiné	roux	en général	de sucrerie	de raffinerie	
Eau, en g. p. 100.	0,06	2,28	15 à 19	23,0	18,45	18 à 21
Matières solides ..	99,94	97,72	81 à 85	77,0	81,55	79 à 82
Matières organiques non sucrées	—	—	22 à 28	18,5	22,66	11 à 15
Cendres	0,04	2,69	10 à 12	12,5	11,39	4 à 6
Sucres réducteurs ..	traces	traces	traces	traces	traces	22 à 32
Saccharose	99,9	95,03	44 à 52	46,0	47,5	30 à 40
Sucre total	99,9	95,03	44 à 52	46,0	47,5	52 à 72

3° Œufs :

Ces produits sont employés en nature, en conserve ou à l'état desséché. En pain d'épicerie, on utilise spécialement le jaune, qui est incorporé à la pâte (dans certains genres seulement), le blanc étant réservé aux glaçages.

Voici leur composition centésimale (4) :

	Blanc	Jaune	Œuf entier	Œuf de canne entier (1)
Eau	86,30	51,20	73,43	70,80
Matières minérales	0,52	1,44	0,86	0,81
Lipides	0,39	30,13	11,30	14,25
Protides	11,40	14,62	12,57	12,73
Glucides	1,39	2,61	1,84	1,41
Valeur énergétique, en Calories utilisables { par Kg.	510	3205	1495	1737
{ par œuf de 60 g.	20	60	80	156 (œuf de 100 g.)

(1) D'après ALQUIER.

(2) D'après ADRIAN.

(3) D'après BOULLANGER.

(4) D'après BALLAND.

	Poudre de blancs	Poudre de jaunes	Granulés d'œufs entiers
Humidité (1)	6 à 8	6 à 8	6 à 8
Matières minérales (2)	2 à 5,2	1 à 3,5	3,9 à 4,9
Lipides (2)	1,7 à 1,8	62 à 68	41 à 50
Protides (2)	80 à 94	29 à 38	41 à 54
Acidité, en acide sulfurique	0,44	1,4	—
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg. (3)	env. 3300	6470	5110

De plus, le jaune d'œuf renferme des quantités appréciables de vitamines A, B et D (voir page 82).

4° Épices et garnitures :

Afin de corser la saveur des produits de pain d'épicerie ou d'en améliorer l'aspect extérieur, il leur est adjoit, selon les fabricants et les régions, diverses épices ou garnitures que nous énumérerons simplement ici à titre documentaire : amandes, anis vert, badiane ou anis étoilé, cannelles, cardamones, cédrat (écorces naturelles ou confites), citrons (écorces naturelles ou confites), confitures et marmelades (*nonnettes*), couvertures au chocolat, coriandre, fenouil, fèves tonka, fruits confits divers, girofles, glaçages divers, mandarines (écorces naturelles ou confites), muscades, noisettes, noix, oranges (en quartiers glacés ou sous forme d'écorces naturelles ou confites, ou découpées en cubes), pignons, piments, pistaches, poivre, vanille, vanilline,.... On adjoit même parfois certaines substances telles que le baume du Pérou, la glycérine, la pectine, etc...

5° Substances de levée :

Ces substances, dénommées *pousse* en termes de métier, servent à provoquer, comme leur nom l'indique, la levée du produit en cours de cuisson. Elles ne sont pas indispensables car le sucre interverti possède lui-même un pouvoir levant non négligeable comme nous le verrons au cours de notre étude expérimentale, mais elles améliorent et renforcent l'action de ce dernier, qui en général serait insuffisante pour obtenir une levée convenable du produit fini. Les deux seules substances pratiquement utilisées en France sont le *bicarbonate de soude* et le *carbonate d'ammoniaque*, la *polasse* (carbonate de potassium plus ou moins pur) et le *sulfure de potassium* n'y étant pas autorisés contrairement à ce qui a lieu dans d'autres pays (Belgique et Europe Centrale, par exemple). L'*alun* a été employé quelquefois dans le passé. En Angleterre on emploie encore assez fréquemment le *carbonate de magnésie*. Remarquons enfin que le jaune d'œuf joue un rôle levant non négligeable dans les fabrications du genre Dijon, dont il renforce en outre la texture.

(1) D'après KLING. Tous les résultats du présent tableau sont empruntés à cet auteur, sauf le calcul de la valeur énergétique.

(2) Résultats rapportés à 100 g. de matière sèche.

(3) Calculée d'après les résultats d'analyses de MARCHADIER et GOUJON.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AU PAIN D'ÉPICES

CHAPITRE PREMIER

APPRÉCIATION DES CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES DU PAIN D'ÉPICES

Le pain d'épices est formé de mie et de croûtes, en proportions et de qualité variables selon la composition de la pâte mère (seigle ou blé), la forme, la grosseur et le degré de cuisson du produit fini. On distingue, en effet, les régions constitutives suivantes :

Croûte supérieure,
Croûte inférieure,
Parties latérales, plus ou moins desséchées et croustillantes,
Mie proprement dite,

les parties superficielles étant parfois masquées par des ornements aux fruits confits ou des couvertures et glaçages divers.

a) CROÛTE SUPÉRIEURE :

Très généralement c'est la croûte supérieure qui est la plus cuite. A la section d'un pain de grosseur moyenne (hauteur de 8 à 12 centimètres), celle-ci offre une épaisseur maximum de 8 à 9 millimètres (*type Couque*), l'épaisseur moyenne étant de 3 à 5 millimètres (*type Dijon*). Son volume est plus important que celui des croûtes inférieure et latérales. Sa proportion relative par rapport à la totalité d'un pain peut atteindre 10 p. 100 en volume.

Elle constitue la « robe » même du pain d'épices et en conditionne en grande partie, pour le type « *pavé* » ou « *barre* » ordinaire non glacée et non garnie, l'aspect engageant si particulier. Cette robe est d'une teinte mate, rarement brillante, assez variable : elle s'étend en une gamme progressive du marron beige clair au marron brunâtre foncé, mais elle est cependant assez caractéristique pour avoir mérité, malgré ses nuances, la dénomination de « *couleur de pain d'épices* ».

Sa surface est généralement lisse (à l'exception des ornements ou impressions de marques), bosselée dans le cas des Couques. Elle peut être bombée (*type Dijon*) ou plate (*type Couque*), mais jamais « *en cuvette* », ce qui indiquerait une fabrication défectueuse (tombée au four).

Sa *structure* est très finement bullée et serrée, les bulles augmentant de grosseur à mesure qu'on s'approche de la mie. Mais la délimitation entre cette dernière et la croûte est cependant nettement perceptible au changement de couleur dû à l'absence de caramel. Parfois d'ailleurs, dans les fabrications très sucrées du type Couque, plus rarement dans celles du genre Dijon, on note un *décollement de la croûte sur la mie*, correspondant précisément à ce changement de teinte et de constitution. Cependant il y a lieu de noter que, si dans la fabrication du genre Couque les croûtes inférieure et supérieure sont de texture serrée, au contraire dans la fabrication du type Dijon ces croûtes sont nettement bullées et de texture plus aérée.

La *saveur* de la croûte supérieure est légèrement amère : ceci est dû à la caramélisation des sucres et ne constitue pas un avantage commercial car le goût du pain d'épices peut en être affecté si la proportion de croûtes est trop importante par rapport à celle de la mie (pains d'épices plats).

b) CROÛTE INFÉRIEURE :

Celle-ci est généralement moins épaisse que la précédente et ne dépasse guère 4 à 5 millimètres de hauteur. Cependant on peut parfois la trouver plus développée dans le cas où la chaleur a été plus vive sous les plaques de pâte qu'au-dessus (four spéciaux ou défectueux). Elle peut atteindre 7,5 p. 100 du volume total du pain d'épices.

De *teinte* généralement identique à celle de la croûte supérieure (*type Dijon*), elle est parfois d'une nuance légèrement plus claire (*type Couque*), rarement plus foncée (cuisson défectueuse).

La *surface* n'est que rarement lisse, contrairement à celle du pain ordinaire, mais est le plus souvent perforée de *mille pertuis* de forme ronde ou légèrement ovale, toujours très petits, qui correspondent à la structure microbullée de la mie. Parfois on y note aussi de grosses excavations dénommées *trous*, qui peuvent atteindre plusieurs centimètres et déprécient la marchandise ; ces trous sont dus à un mauvais malaxage de la pâte, à une addition non convenable de substances levantes ou à l'emploi de pâtes trop jeunes.

La *saveur* est très sensiblement la même que celle de la mie, pour les produits de cuisson normale.

c) CROÛTES ET PARTIES LATÉRALES :

Les parties latérales sont toujours extrêmement réduites et ne constituent pas à proprement parler des croûtes, car ce sont des parties du pain d'épices qui pendant la cuisson étaient protégées de la chaleur directe et violente du four par un moule en bois relativement isolant, aussi sont-elles en général de teinte toujours plus claire, sensiblement identique à celle de la mie.

Leur *structure* n'est ni lisse, ni régulièrement bullée, mais plus ou moins rugueuse et légèrement caverneuse, ceci tenant au fait que, lors de

la cuisson, elles ont été comprimées plus ou moins fortement contre le moule et qu'au démoulage on les a partiellement blessées au couteau pour sortir le produit fini.

Actuellement, avec la tendance de plus en plus développée à cuire le pain d'épices en grandes plaques de 6 à 20 Kg., débitées ensuite par sciage en pains commerciaux courants, il arrive que ces parties latérales de cuisson n'existent plus ou ne subsistent que partiellement sur deux côtés faisant un angle, le *talon* (1). Les faces latérales sont alors constituées par la mie même du pain d'épices, plus ou moins desséchée selon la conservation et l'emballage.

d) MIE :

La mie constitue le corps même du pain d'épices dont elle est la principale partie sapide, relevée en force par la robe que constitue la croûte.

Pour bien apprécier sa *structure*, il existe un tour de main qui consiste à couper à l'aide d'un couteau tranchant sur une profondeur de quelques millimètres les parties externes du pavé (croûte supérieure, croûte inférieure et parties latérales) correspondant à une coupe verticale, puis, se plaçant sur le bord d'une table à arête vive, à casser par pression le pain en cet endroit : la mie apparaît alors dans sa structure propre tandis que, par emploi d'un couteau, on l'écrase et la déforme plus ou moins fortement en la « *cirant* » même parfois. Celle-ci est formée de cavités bulleuses dénommées « *yeux* », très nombreuses et de forme variable : dans le type *Dijon* ces yeux sont généralement de forme ronde, plus ou moins gros, mais ne dépassant que rarement 4 millimètres ; leur grosseur diminue du centre vers la périphérie et cette variation, souvent progressive et régulière, provoque la formation de *zones concentriques*, bien visibles à l'œil nu sur une coupe, et marquant des régions de compression de plus en plus forte allant du centre vers les bords ; ces zones sont d'ailleurs à degré de cuisson différent car les taux de sucres et d'humidité qui y ont été trouvés sont sensiblement variables (voir page 63). Dans les types *Demi-Couque* et *Couque* la mie présente des yeux de forme généralement ovale, irrégulière, pouvant atteindre 4 à 5 millimètres dans leur plus grand diamètre ; on observe encore une structure concentrique, mais généralement beaucoup moins nette et parfois même absente en raison de l'écrasement du pain.

La *consistance* de la mie varie selon les genres : celle des *pains d'épices de Dijon* est élastique, revenant à sa forme primitive après légère pression du doigt ; elle ne doit pas s'effriter. Dans les types *Reims* et *Couque*, elle est moins élastique, plus molle et pâteuse en raison de la teneur élevée en sucres : on dit qu'elle est *spongieuse*.

On ne doit pas observer de « *trous* », cavités anormales dont les causes ont déjà été indiquées ci-dessus ; de même la présence d'amas plus ou moins granuleux, de teinte beige grisâtre, à saveur alcaline désagréable, constitue un défaut dû à un mauvais mélange des substances de levée à la pâte.

(1) Dans certaines fabrications belges, le genre « *Lido* » par exemple, les talons sont réduits au maximum, les pains étant cuits sous forme de longues barres atteignant jusqu'à plusieurs mètres, qu'on coupe, non par sciage, mais par cassure ; ceci donne un aspect grenu bien spécial aux extrémités des pains.

La teinte de la mie est d'un ton sensiblement plus clair que celle de la croûte, mais toujours de la même nuance.

L'odeur en est caractéristique et s'apprécie le mieux en tranchant partiellement en deux un pain d'épices et en respirant entre les deux morceaux écartés dont on perçoit alors tout l'arôme ; celui-ci varie à l'infini dans ses nuances selon la fantaisie des fabricants.

La saveur en est *sui generis* et varie avec les divers types de fabrication (*Dijon, Couque, Gewürzkuchen, Pfefferkuchen,...*). Elle ne doit pas être pâteuse ce qui indiquerait une cuisson insuffisante ou mal conduite. Elle ne doit jamais laisser percer de sensation d'acidité, d'aigreur ou de moisi. D'ailleurs il est à noter que ceci se produit très rarement, le pain d'épices étant d'une conservation longue, pouvant aller jusqu'à plusieurs années lorsqu'il a été convenablement fabriqué ; le vieillissement n'est cependant pas sans influence sur l'arôme et même sur la finesse de saveur du produit : pour un gourmet, on doit considérer comme un maximum une conservation d'un an. Seul le stockage dans des lieux humides déjà souillés de moisissures peut en provoquer l'altération, de même que des variations brusques et répétées dans les conditions de stockage, lorsque le produit a été insuffisamment cuit ou fabriqué avec des matières premières de mauvaise qualité.

MENSURATIONS — DÉVELOPPEMENT

Lorsqu'on examine un pain d'épices il est d'usage d'en décrire la forme en précisant ses diverses dimensions fondamentales : longueur, largeur, hauteurs maximum et minimum, ou diamètres (s'il s'agit d'une forme en couronne).

Mais en général (sauf dans le cas des Couques bien régulières), ces dimensions ne permettent pas de calculer exactement le volume qu'il est pourtant nécessaire de connaître afin d'apprécier ce qu'on dénomme le *développement*, véritable « test de levée du produit ».

Le développement (D) est, en effet, représenté par un nombre obtenu en faisant le quotient du volume (V) par le poids (P) de la denrée, c'est-à-dire qu'il constitue l'inverse de la densité (d) :

$$D = \frac{V}{P} = \frac{1}{d}$$

le volume étant exprimé en centimètres cubes et le poids en grammes (1).

MESURE DU VOLUME. — Divers appareils perfectionnés, utilisés pour mesurer le volume des pains de boulangerie, peuvent être employés également pour le pain d'épices ; ils reposent tous sur le *principe de la méthode par déplacement* et méritent malheureusement tous quelque reproche, malgré leur complexité relative, quant à la précision du chiffre qu'ils fournissent. Aussi avons-nous utilisé la méthode rudimentaire et simple suivante, qui

(1) Pour des produits tels que le pain d'épices (ou le pain ordinaire) le calcul de la densité n'offre aucun intérêt car elle ne représente pratiquement rien de commercial, tandis que le développement correspond précisément à l'une des qualités les plus recherchées du travail d'art français : une belle présentation, légère, aérée et volumineuse.

ne nécessite pas d'appareillage spécial et donne des résultats pratiques suffisants :

On emplit de grains de millet (1) propres et secs un cristalliseur ou une caissette de forme et de capacité convenables (2), à bords bien lisses et horizontaux. On arase avec un agitateur ou une règle plate. On vide le contenu du cristalliseur, sans perte de graines, dans un autre récipient en ne conservant qu'une légère couche sur le fond ; on y dépose le pain d'épices et emplit à nouveau avec les grains, sans tasser. On arase une seconde fois. On réunit les graines expulsées lors de l'arasement à celles inemployées et en mesure le volume dans une éprouvette graduée (2). Le volume lu représente le volume du pain d'épices.

Néanmoins, afin d'avoir un résultat sûr, en raison des causes d'erreur dues au tassement, on pratique trois essais identiques et prend la moyenne arithmétique des résultats comme volume du pain d'épices.

Pour faciliter les manipulations nous avons construit une boîte munie de rigoles latérales sur tout son pourtour, en déclivité, et aboutissant à un collecteur par où les graines tombent directement dans l'éprouvette. Ceci évite les ennuis dus à la très grande mobilité des graines de millet, qui généralement se répandent un peu partout dans le laboratoire malgré toutes les précautions que l'on peut prendre.

Remarquons d'ailleurs que, lorsque le pain examiné présente une forme bien géométrique (pavé régulièrement levé, par exemple, et plat), le volume peut s'apprécier par simple calcul d'après les mensurations.

Citons encore ici, à titre documentaire, une méthode de mesure du volume des pains proposée par ARPIN et M^{lle} PÉCAUD : elle consiste en leur immersion dans l'eau après avoir obturé tous les orifices et fentes par la terre glaise, puis par une dissolution de caoutchouc dans la benzine appliquée au pinceau, enfin par une couche de vernis à l'acétate de cellulose mise « au pistolet ». Nous n'avons pas expérimenté cette méthode mais les auteurs estiment qu'elle donne des résultats justes et fidèles, les chiffres obtenus étant toujours un peu plus élevés que ceux donnés par la méthode au millet que nous avons adoptée.

VALEURS DU DÉVELOPPEMENT. — Le développement est en partie conditionné par les qualités plastiques du gluten des farines employées et par leur taux d'extraction. En effet le pain d'épices que nous connaissons depuis l'élévation de ce dernier présente certes un développement moins élevé que celui des produits d'avant-guerre ; cependant cette différence est moins perceptible que pour le pain de boulangerie en raison du taux d'extraction moins élevé de la farine pour pain d'épicerie et de la possibilité qu'ont les fabricants de remédier *partiellement* à ce défaut par un emploi judicieux des substances levantes ainsi que par le vieillissement des pâtes.

Le développement varie dans d'assez larges limites ; on peut cepen-

(1) Ou d'autres graines telles que celles de colza, lin, rave ; mais le millet donne encore les meilleurs résultats, ces grains petits et ronds épousant bien les formes qu'ils recouvrent.

(2) Il convient de verser toujours ces graines sans les tasser et d'une hauteur non excessive.

dant donner comme chiffres moyens des diverses fabrications les valeurs suivantes :

Type Dijon	2,5 à 3,4
Type Demi-Couque { Couque dijonnaise	2,2 à 2,6
Reims	1,9 à 2,3
Type Couque	1,7 à 2,2

Signalons que par dessiccation le pain d'épices perd du poids, mais son volume subit une diminution à peu près parallèle ; on peut donc considérer le développement comme une propriété sensiblement constante de ce produit.

ESSAI D'IMBIBITION

L'essai d'imbibition correspond à la facilité relative avec laquelle la mie peut s'imprégner de salive et constitue en somme un *indice de bonne insalivation et de digestibilité du produit*.

Après divers tâtonnements afin de pouvoir expérimenter les diverses variétés de pain d'épices (1) selon le même mode opératoire, nous avons déterminé un *coefficient d'imbibition* en opérant de la façon suivante :

On coupe à l'aide d'un couteau à pain, mais non au couteau ordinaire qui meurtrit la texture de la mie, une tranche verticale complète de pain d'épices d'un centimètre d'épaisseur ; on la pèse, soit « p » grammes. On l'immerge dans de l'eau distillée à la température ordinaire (entre + 15 et + 20° C.) pendant exactement trente secondes. On porte alors à égoutter sur une écumoire ou sur un entonnoir durant soixante secondes et pèse aussitôt, soit « p' » grammes.

Le coefficient d'imbibition (C_i) se trouve défini par la formule :

$$C_i = \frac{p' \times 100}{p}$$

On note alors la consistance de la tranche de pain d'épices et observe l'état d'imbibition interne de la mie en brisant la tranche.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	C _i
Type Dijon	190 à 270
Type Demi-Couque	130 à 200
Type Couque	moins de 140

On voit donc que la capacité d'imbibition décroît à mesure que la teneur en sucres s'élève, le produit devenant plutôt une pâtisserie confite que du pain d'épices.

Lors de l'essai d'imbibition, il convient de noter la teinte de l'eau de trempage : une coloration nettement jaune indique que le pain d'épices a été trop cuit, la croûte étant un peu trop caramélisée, car un produit normal ne colore que très légèrement l'eau en jaune clair.

(1) A l'exception de celles qui sont recouvertes de glaçages extérieurs ou de fruits confits qu'il convient d'enlever avant de procéder à l'essai.

On doit noter également, aussitôt après la pesée suivant l'imbibition, le degré de ramollissement et les caractères de la mie : *dans le type Dijon*, le pain d'épices est complètement ramolli et l'on éprouve même souvent des difficultés pour le porter sur la balance, la mie se séparant en lambeaux; mais celle-ci reste bien formée, bullée, humide mais non collante. Au contraire, *dans la Couque*, la tranche d'essai reste ferme, mais la mie apparaît extérieurement écrasée et unie en une masse plus ou moins collante et pâteuse ; en brisant ladite tranche, on observe une partie non imbibée, variant de 2 à 6 millimètres sur les 10 millimètres constituant l'épaisseur totale de celle-ci.

Il est à noter, comme l'a remarqué BALLAND pour le pain ordinaire, que la dessiccation spontanée du pain d'épices à l'air en vieillissant ne modifie pas sensiblement sa propriété d'absorber de l'eau. Nous l'avons en effet vérifié dans les deux essais suivants :

	Ci
Pain d'épices de Dijon vieux d'un an	196
— — — — — de trois ans	184

CHAPITRE II

EXAMEN MICROSCOPIQUE DU PAIN D'ÉPICES

L'examen microscopique du pain d'épices a pour but de déceler la nature de la farine employée à sa confection, de caractériser certaines épices ou d'identifier les moisissures éventuelles.

1° RECHERCHE DE LA NATURE DE LA FARINE EMPLOYÉE :

La température de la mie au cours de la cuisson ne dépassant guère 125° comme nous le verrons plus loin, tandis que les croûtes sont soumises sensiblement à la chaleur du four, on conçoit aisément qu'alors que ces dernières subissent des transformations profondes dans leur structure et dans l'aspect microscopique de leurs constituants, la mie au contraire est très peu modifiée. C'est par son examen microscopique qu'on peut facilement identifier la nature de la farine servant à la confection du pain d'épices.

A cet effet le mode opératoire le meilleur consiste à réduire, par pétrissage entre les doigts, 20 grammes de mie en une boulette en l'humectant d'eau ; on traite ensuite sous un léger filet d'eau de la même manière que pour un pâton de farine dont on veut extraire le gluten ; on obtient une eau amylacée qu'on centrifuge ou laisse déposer. On examine alors au microscope et peut ainsi reconnaître les amidons suivants :

Blé ou Orge : grains discoïdes ou lenticulaires, à bords réguliers, ne se fendillant qu'à la périphérie et mesurant 30 à 40 μ , ainsi que petits grains de 4 à 10 μ ;

Seigle : grains identiques aux précédents, mais à hile étoilé ;

Maïs : grains polyédriques, le plus souvent libres, à hile étoilé, de 15 à 45 μ ;

Millet : grains sphériques, légèrement polyédriques, parfois associés, à hile apparent arrondi et à stries concentriques de 4 à 14 μ ;

Tourteau d'arachide (1) : grains sphériques, simples ou associés par trois, de petites dimensions variant de 3 à 12 μ ;

Vesce : gros grains ovales à hile allongé et fissuré, de 6 à 55 μ .

(1) Notons que l'iode 0,1 N (N/10) colore en bleu seulement une partie des corpuscules amyloïdes, le reste se colorant en jaune ; le réactif de MILLON colore facilement la farine d'arachide en rouge, alors que les autres farines, notamment celle de froment, ne prennent qu'une teinte saumon clair ; avec le réactif alloxanique on obtient toute une gamme de colorations qui aboutit en quelques heures à une teinte violet rouge intense que ne donne aucune farine courante (d'après DENIGÈS).

2° CARACTÉRISATION DES ÉPICES :

Les produits français n'en renfermant généralement plus, on n'a guère à rechercher les épices dans ceux-ci, mais on peut être amené à le faire dans des produits d'importation étrangère où ils sont très communément et très abondamment employés. A cet effet il suffit de délayer quelques grammes de mie dans un peu d'eau en agitant bien et de porter le volume à 150 cm³ environ avec de l'eau distillée ; on ajoute environ 1 cm³ de lessive de soude et l'on fait bouillir un quart d'heure jusqu'à dissolution complète de l'amidon : on laisse reposer et lave à l'eau par décantations successives. On peut ainsi déceler assez facilement les épices suivantes grâce à leurs éléments anatomiques caractéristiques :

Poivre : cellules scléreuses massives brunâtres ;

Piment : cellules cérébroïdes de l'endocarpe ;

Cannelle de Ceylan : sclérites allongés à lumen rétréci et fibres libériennes allongées ;

Cannelle de Chine : gros sclérites massifs à lumen dilaté, digité sur les bords, et fibres libériennes allongées ;

Fenouil : débris d'épicarpes à cellules peu épaissies avec stomates ;

Anis : poils tecteurs massifs unicellulaires, coniques, un peu recourbés.

3° CARACTÉRISATION DES MOISSURES :

L'apparition de moisissures sur le pain d'épices est relativement rare en raison de la faible humidité associée au degré de sucrage assez élevé de celui-ci. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, il peut apparaître dans certaines conditions (et surtout dans le cas d'emploi de matières premières de mauvaise qualité) des moisissures à sa surface, plus rarement dans sa masse interne même. Celles-ci provoquent des taches feutrées et duveteuses de couleurs variées :

blanchâtres (1) : *Mucor mucedo* L.

jaunâtres : *Aspergillus flavus* LINK

orangées : *Oospora crustacea* BULL.

vert-jaunâtres : *Aspergillus glaucus* (L.) LINK

noirâtres : *Rhizopus nigricans* EHRENB.

Pour leur examen on délaie une parcelle du fragment infecté sur une lame porte-objet avec une goutte de solution de bleu lactique ou de bleu au lactophénol ; on recouvre d'une amelle et chauffe doucement la préparation sur une petite flamme jusqu'à apparition de bulles, afin de chasser l'air et de rendre leur turgescence aux filaments mycéliens, qui apparais-

(1) Ne pas confondre avec des moisissures les taches blanchâtres que l'on rencontre souvent à la surface des pains d'épices après un certain temps de conservation : elles sont dues à des efflorescences de glucose, comme ceci est facilement mis en évidence par l'examen microscopique : microcristallisations solubles lorsqu'on ajoute une goutte d'eau entre lame et lamelle. Ces « taches » sucrées ne sont pas une défec-tuosité, mais sont dues au vieillissement ; elles sont plus fréquentes dans les fabri-cations au glucose ou aux moûts de raisins que dans celles au miel ou au sucre inter-verti.

sont en bleu foncé à l'examen microscopique alors que les grains d'amidon sont incolores.

Le *Mucor mucedo* L. présente des sporangiophores très longs (jusqu'à 4 centimètres) non ramifiés ; le mycélium feutré blanc est formé de tubes peu cloisonnés ; la columelle à l'extrémité du stipe est étranglée, allongée et surmontée d'une colerette caractéristique ; les sporanges sphériques sont jaunes bruns et possèdent une paroi assez épaisse incrustée de cristaux aiguillés d'oxalate de chaux ; les spores sont ovales et incolores. Cette moisissure se développe surtout dans la masse des pavés.

L'*Oospora crustacea* BULL., ou *Oidium aureum* PERS (parfois encore dénommé par erreur *Oidium aurantiacum* par certains auteurs), se présente sous forme d'un mycélium globuleux en amas d'abord dispersés, ayant tendance à se réunir par la suite, de teinte blanc puis orangé vermillon. Les hyphes-stériles sont rampants, les ramifications fertiles fourchues, de 20 à 150 μ de longueur, présentent des conidies en longues chaînes qui se séparent finalement les unes des autres ; celles-ci sont discoïdes ou sensiblement sphériques, de teinte variant du jaune à l'orange vif et de 6 à 8 μ de diamètre.

L'*Aspergillus flavus* LINK présente des conidiophores atteignant jusqu'à un demi-millimètre, à extrémité globuleuse ; les stérigmates sont ramifiés ou non ; les conidies sont globuleuses, de 5 à 7 μ de diamètre, à membrane très finement verruqueuse. L'ensemble, jaune d'or au début, passe plus tard au vert-brunâtre.

L'*Aspergillus glaucus* (L.) LINK, en forme de massue, présente des conidiophores droits, sans ramifications, atteignant jusqu'à 1 millimètre ; les stérigmates, en forme de bouteilles, portent de très nombreuses conidies généralement sphériques, de 9 à 15 μ de diamètre, à membrane brun-pâle, finement verruqueuse. L'ensemble présente une teinte qui varie du vert-grisâtre au vert olive.

Le *Rhizopus nigricans* EHRENB. présente des stipes réunis en faisceaux terminés par une sorte d'apophyse et une grande columelle ronde caractéristique. Les sporanges deviennent noirs à maturité ; chaque bouquet de sporanges émet, lorsque sa base rencontre un support, un système de petits crampons qui la fixent ; les spores sont ovales, irrégulières, bleuâtres, striées. La masse entière est colorée en noir et les colonies sont plutôt de petite taille.

CHAPITRE III

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA FABRICATION PAIN D'ÉPICIERE

I. — EXAMEN PARTICULIER DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES

Au cours de notre étude nous avons été amené à analyser diverses matières premières. Il nous a semblé intéressant d'exposer ici les résultats de certaines de ces analyses qui nous serviront d'ailleurs au cours de notre exposé ultérieur. Nous les donnerons dans le même ordre que celui adopté pour les matières premières au cours de la Deuxième Partie.

A. **Farines.** — Outre les déterminations courantes pratiquées sur les farines et dont les résultats sont donnés par ailleurs page 15, nous avons dû, pour étudier le phénomène de disparition des sucres au cours de la fabrication, déterminer le *taux de sucres préexistant naturellement dans les farines* pour pain d'épicerie. Remarquons que cette teneur en sucres fermentescibles (réducteurs et hydrolysables) est très faible et que les chiffres donnés par divers auteurs sont toujours assez variables, ceux-ci ayant opéré leurs dosages sur des produits d'extraction aqueuse dans des conditions expérimentales variées. Or, les farines possèdent une activité amylolytique assez intense par leurs diastases naturelles, qui agissent dès que celles-ci sont en solution, de sorte que la quantité de sucres se trouve plus ou moins augmentée et que les résultats obtenus sont toujours excessifs. En effet, en opérant sans précautions spéciales selon le mode opératoire que nous avons adopté et qui sera décrit pages 49 à 53, nous avons trouvé :

	FARINES DE				
	Blé à 80 %	Blé à 90 %	Blé à 98 %	Seigle à 80 %	Vesce à 60-70 %
Sucres réducteurs en sucre interverti	0,25	0,22	0,20	0,50	0,40
Sucres hydrolysables en sac- charose	2,05	2,4	2,7	6,0	3,0
Sucre total	2,30	2,62	2,90	6,5	3,4

Au contraire, si l'on procède préalablement à une *stabilisation de la*

farine en détruisant ses ferments par ébullition avec de l'alcool, on trouve des chiffres plus faibles et qui restent constants. A cet effet nous avons suivi la méthode officielle de l'A. O. A. C. des États-Unis (1), que nous avons légèrement modifiée en adoptant le mode opératoire suivant : on neutralise d'abord l'acidité de la farine par une pincée de carbonate de chaux, puis on fait bouillir à reflux avec de l'alcool à 96° pendant une demi-heure ; on chasse alors l'alcool au bain-marie et, après refroidissement on reprend le résidu comme dans les expériences précédentes. Les résultats deviennent alors :

	FARINES DE				
	Blé à 80 %	Blé à 90 %	Blé à 98 %	Seigle à 80 %	Vesce à 60-70 %
Sucres réducteurs	0,14	0,10	0,09	0,21	0,33
Sucres hydrolysables	1,84	1,85	2,37	5,14	2,71
Sucre total	1,98	1,95	2,46	5,35	3,04

On voit ainsi que le taux de sucres hydrolysables de la farine de seigle est notablement plus élevé que celui de la farine de blé. Ceci correspond à la présence d'un trisaccharide spécial, le *trifrutosane*, qui sert d'ailleurs à caractériser cette farine, car celle de blé n'en renferme sensiblement pas.

Quant aux farines de vesce que nous avons examinées, elles étaient extraites entre 60 et 70 p. 100, c'est-à-dire que les enveloppes et la plupart des parties périphériques des graines avaient été éliminées. En voici la composition centésimale, d'après nos analyses :

Humidité	11,8
Cendres	2,32
Matières grasses	1,52
Matières azotées.....	19,7
Cellulose.....	0,91
Glucides assimilables.....	63,75
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg. .	3345
Calcium	en mg. p. 100 114
Phosphore	— — 81
Acide cyanhydrique par Kilog	traces (moins de 5 mg.)

Elles présentent ainsi la composition normale d'une farine courante (sauf leur taux de protides plus élevé) et ne renferment sensiblement pas d'acide cyanhydrique qui avait été signalé par G. BERTRAND dans certaines graines entières. On peut donc en conclure que les composés cyanogénétiques de cette graine de légumineuse sont localisés dans les parties externes et qu'avec un blutage judicieux on peut obtenir une farine alimentaire très convenable.

B. Matières sucrantes. — MIELS. — Voici la composition conté-

(1) D'après *Officials and Tentative Methods of analysis of the Association of Officials Agricultural Chemists*, Washington, 1935.

simale des principaux types de miels qui nous ont servi au cours de nos expériences :

	Miel blanc de pays	Miel de Bretagne	Miel de Guinée
Eau	17,6	23,3	23,0
Cendres	0,07	0,50	0,22
Matières grasses	0,05	0,41	0,50
Matières azotées (N × 6,25)	0,98	1,25	0,90
Sucres réducteurs, en sucre interverti.....	76,5	69,9	71,9
Saccharose	0,6	0,8	0,4
Sucre total	77,1	70,7	72,3
Lévilose	36,4	30,6	33,4
Glucose	40,1	39,3	38,5
Dextrines	4,2	3,84	3,08
Déviation saccharimétrique (solution au dixième)	—13°,5	—9°,5	—12°,7
Acidité, en acide formique	0,12	0,15	0,20
pH	3,8	3,8	4,0
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	3050	2835	2895

SUCRE INTERVERTI. — Afin de nous rendre compte du rendement et des pertes possibles en sucres lors de la fabrication du sucre interverti, nous avons pratiqué une série d'essais selon les méthodes de préparation que nous avons exposées page 17. En voici les résultats :

1° *Essai industriel*: Il a porté exactement sur les quantités de matières données dans la formule *b* de la page 17, mais avec 72 g. d'acide tartrique. Le saccharose originel présentait la composition suivante : humidité sensiblement nulle, 1, 6 p. 100 de sucres réducteurs et 96,1 p. 100 de saccharose. L'ébullition a duré une heure et demie environ, sur foyer direct au coke, en bassine de cuivre. L'analyse du sucre interverti obtenu nous a donné les résultats suivants que nous comparons à ceux que nous aurions dû obtenir si le rendement avait été quantitatif :

		Analyse	Théoriquement
Eau	en g. p. 100	21,0	—
Sucres réducteurs	—	73,5	76,7
Saccharose	—	5,2	5,2
Sucre total	—	78,7	81,9
Lévilose	—	33,9	38,35
Glucose	—	39,6	38,35
Acidité }	en acide sulfurique	0,15	—
	en acide tartrique	0,23	—

2° *Essai de laboratoire*: Nous avons pris 1 Kg. de sucre cristallisé du commerce (96,5 p. 100 de saccharose, 1,5 p. 100 de sucres réducteurs, l'humidité étant nulle), nous avons traité celui-ci par 3 g. d'acide tartrique commercial en solution dans 500 cm³ d'eau et, après interversion d'une heure environ, nous avons complété le poids à 1250 g., afin d'avoir un produit correspondant au taux d'échange commercial actuellement pratiqué dans

l'industrie (1). Le liquide obtenu, de teinte jaune d'or, nous a donné les résultats analytiques suivants :

		Analyse	Théoriquement
Eau	en g. p. 100	18,7	—
Sucres réducteurs	— —	74,4	75,3
Saccharose	— —	6,7	6,7
Sucre total	— —	81,1	82,4
Lévulose	— —	36,3	37,65
Glucose	— —	38,1	37,65
Acidité {	en acide sulfurique	0,15	
	en acide tartrique	0,23	

3^o *Essai de laboratoire* : Il a eu lieu sur un kilogramme de sucre identique à celui du premier essai, mais avec seulement 2 g. d'acide tartrique, en *chauffant très lentement* de manière à obtenir une ébullition du liquide à 106° en 45 minutes environ. Nous avons eu 1390 g. de liquide sirupeux interverti jaune clair, dont voici la composition :

		Analyse	Théoriquement
Eau	en g. p. 100	25,8	—
Sucres réducteurs	— —	69,8	69,8
Saccharose	— —	4,2	4,2
Sucre total	— —	74,0	74,0
Lévulose	— —	34,6	34,9
Glucose	— —	35,2	34,9

4^o *Essai de laboratoire* : Nous avons opéré sur 1 Kg. de sucre identique à celui des essais 1 et 3 ; nous avons ajouté 3 g. d'acide tartrique, 500 cm³ d'eau et avons poussé l'ébullition jusqu'à obtenir 1155 g. de sirop jaune d'or bouillant à 122°, *afin de savoir si la destruction de sucre était plus forte en augmentant le degré de cuisson*. Voici les résultats de notre analyse :

		Analyse	Théoriquement
Eau	en g. p. 100	13,2	—
Sucres réducteurs	— —	78,4	82,7
Saccharose	— —	8,0	8,0
Sucre total	— —	86,4	90,7
Lévulose	— —	36,35	41,35
Glucose	— —	42,05	41,35

Ces quatre expériences démontrent que l'on a une *perte de sucre au cours de l'intervention industrielle du saccharose et que celle-ci porte spécialement sur un de ses produits de dédoublement : le lévulose*. Elle s'accroît à mesure que l'on veut concentrer plus fortement le sirop à feu nu et que la durée du chauffage se prolonge ; elle peut atteindre jusqu'à 4,3 p. 100 environ du sucre total par rapport au liquide, soit 5 p. 100 du sucre initial mis en œuvre. Mais ce chiffre extrême n'est jamais atteint industriellement car on ne chauffe pratiquement pas au-delà de 115°, où l'on ne constate alors qu'une perte maximum de 3,2 p. 100 par rapport au liquide, soit une perte de 4,0 p. 100 du sucre initial total.

On conçoit donc aisément que si l'on désire avoir un produit suffi-

(1) Les fabricants de sucre interverti admettent actuellement que 100 Kg. de saccharose donnent 125 Kg. de sucre interverti liquide de qualité normale.

samment onctueux avec le moins de perte possible en matières sucrantes, *il convient de ne pas intervertir au delà d'une demi-heure d'ébullition modérée et d'opérer, si possible, dans des chaudières à double fond et à circulation de vapeur*, ce qui évitera toute surchauffe locale.

GLUCOSES COMMERCIAUX. — Voici, à titre indicatif, les résultats de nos analyses de trois variétés de glucoses massés utilisés en pain d'épicerie :

	Massé de féculé	Massé de maïs	Massé très pur
Eau en g. p. 100	19,5	16,3	1,5
Sucres réducteurs, en glucose. — —	68,8	69,6	89,7
Sucres hydrolysables, en saccharose — —	2,6	0,8	3,2
Sucre total — —	71,4	70,4	92,9
Cendres — —	0,54	0,47	0,30
Matières grasses — —	0,05	1,04	0,04
Matières azotées (N × 6,25) .. — —	0,30	0,30	0,16
Dextrines — —	8,21	11,49	5,10
Arsenic en mmg. par Kg.	200	100	150
pH	5,2	5,2	5,6
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	3120	3290	3630

MOÛTS DE RAISINS CONCENTRÉS. — Voici les résultats de nos analyses pour divers produits de ce genre utilisés en pain d'épicerie, ceci à titre documentaire, la composition des moûts étant assez variable selon les fabricants :

	Type liquide		Type solide	
	36° Bé.	39° Bé.		
Eau en g. p. 100	38,2	22,8	16,4	18,0
Sucres réducteurs, en sucre interverti —	57,7	70,2	74,7	78,2
Saccharose —	0,8	0,6	2,5	0
Sucre total —	58,5	70,8	77,2	78,2
Lévulose —	28,1	34,3	36,5	34,8
Glucose —	29,6	35,9	38,2	43,4
Cendres —	1,32	1,28	1,8	1,31
Matières grasses —	0,16	0,33	0,4	0,12
Matières azotées (N × 6,25) .. —	1,3	1,5	1,6	1,4
Acidité, en acide sulfurique .. —	2,4	2,9	1,8	0,4
Anhydride sulfureux total ... —	0,08	0,09	0,03	0
Arsenic en mmg.parKg.	100	100	0	0
pH	3,8	3,8	4,0	4,0
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	2340	2845	3105	3110

Ces analyses montrent que, dans les différentes matières sucrées que nous avons étudiées, le lévulose se trouve en plus faible quantité que le glucose. Or, on pouvait penser *a priori* au moins pour le sucre interverti, que les deux oses devaient se trouver en quantités égales. En ce qui concerne les moûts de raisin non concentrés, les proportions relatives de glucose et de lévulose dépendent de la nature du cépage, mais c'est en général le glucose qui domine. Nos analyses de « moûts concentrés » nous ont toujours indiqué un excès de ce sucre.

II. — ÉTUDE CHIMIQUE SPÉCIALE DU PAIN D'ÉPICES

Le pain d'épices étant composé de mie et de croûtes, en proportion inégales et assez variables, dont le degré de cuisson est nettement différent, il importe de bien préciser de quelle façon doit être fait l'échantillonnage destiné à l'analyse si l'on veut obtenir des résultats offrant une valeur réelle et comparables (pour suivre par exemple une fabrication) ; ceux-ci sont, en effet, tout différents, comme nous le verrons, si l'on opère sur la croûte inférieure, sur la croûte supérieure ou sur la mie.

Précisons immédiatement que l'on ne peut envisager une analyse sur l'intégralité du pain d'épices, ce qui ne correspondrait à rien de précis. Dans un contrôle industriel général nous estimons que seule la mie doit être l'objet des prélèvements et de l'analyse en vue de déterminer la *valeur alimentaire* de la denrée, car elle présente une constitution assez régulière dans toutes ses régions, représente la partie du produit la plus importante en quantité et en saveur et est facilement échantillonnable. Dans le cas de contrôles et études spéciales, les examens peuvent porter sur les diverses croûtes.

Pour les déterminations chimiques à pratiquer afin d'apprécier la valeur alimentaire du produit, nous avons adopté l'ordre suivant :

Dosage de l'eau,
Dosage des matières minérales,
Dosage des lipides,
Dosage des protides,
Dosage des glucides inertes (cellulose),
Dosage des glucides assimilables (sucres-amidon).

Dans les chapitres qui vont suivre, nous n'exposerons d'ailleurs pas en détail seulement la chimie du pain d'épices fini, mais nous traiterons également celle des pâtes afin de suivre le plus souvent possible la variation de chacun des facteurs chimiques au cours de la fabrication.

Nous traiterons dans des chapitres particuliers de la teneur en vitamine et de l'acidité du pain d'épices ainsi que de la présence possible de substances toxiques dans ce produit.

A) EAU-HUMIDITÉ

GÉNÉRALITÉS. — *La détermination de l'humidité a une très grande importance car elle permet de rapporter par la suite à une même échelle de comparaison les résultats des diverses déterminations analytiques (cendres, sucres,...) effectuées sur une fabrication.* En effet, lorsqu'on veut vérifier des rendements et suivre les transformations des matières premières employées, il est bien évident qu'on ne peut comparer, par exemple, la teneur en sucres d'une pâte mère à 24 p. 100 d'humidité avec celle du pain d'épices fini à 18 p. 100 d'eau. D'autre part, un produit examiné à sa sortie du four titrant 35 p. 100 de sucres pourra titrer 37,2 après quelques jours si la dessiccation spontanée a fait passer le taux de son humidité de 19 à

14 p. 100. De plus, la croûte étant soumise, lors de la cuisson, à une température plus élevée que la mie sera moins humide que celle-ci. Il convient donc de déterminer l'humidité exactement en même temps que l'élément qu'on désire doser, en pratiquant les prises d'essais au même endroit afin d'éviter toute cause d'erreur, puis de rapporter les résultats au produit anhydre (1) :

$$\begin{array}{l} \text{élément x, sur produit tel quel, en g. p. 100} = A \\ \text{élément x, sur produit desséché} \dots\dots\dots = \frac{A \times 100}{100 - H} \end{array}$$

H étant le taux d'humidité trouvé à l'analyse.

PRISES D'ESSAIS. — De ce qui vient d'être dit il résulte donc que l'on ne doit pas prélever les prises d'essais au hasard dans la masse du pain d'épices.

1° Si l'on désire connaître seulement l'humidité réelle d'un pain, on doit prélever une tranche, coupée dans le sens vertical, sur un centimètre environ d'épaisseur (qui représente à *peu près* toutes les parties anatomiques du pain d'épices, puisqu'elle en constitue une coupe) et la dessécher comme il est dit plus loin. D'ailleurs, en opérant ainsi on fait abstraction de l'influence des croûtes latérales des deux extrémités et *le chiffre obtenu n'est pas rigoureusement exact* ; l'idéal serait donc de dessécher le pain d'épices tout entier, mais ceci n'est pas réalisable pour au moins trois raisons matérielles : nécessité d'étuves démesurées pour des essais en série, durée de dessiccation nécessairement trop prolongée, altération partielle de la composition du pain d'épices au cours de cette dessiccation, donc impossibilité de faire ensuite l'analyse du produit desséché en le considérant comme identique au produit initial.

2° En pratique courante on doit se contenter de procéder à l'analyse de la mie, qui est homogène (si la fabrication est régulière) et constitue la partie primordiale du pain d'épices, tant au point de vue gustatif que du point de vue quantitatif (toujours au moins les 7/10 du total de la masse et le plus souvent les 8/10). A cet effet, on coupe dans le pain d'épices une tranche de 5 à 8 cm. d'épaisseur (selon la grosseur des pains) ; on enlève ensuite, largement, des bandes correspondant aux diverses croûtes ; dans le parallépipède obtenu on détaille, par coupes en plusieurs sens, de petits dés, le plus réduits possible, d'environ 0,2 à 0,3 cm. de côté. Ces dés sont soigneusement mêlés et conservés dans une boîte métallique hermétique.

3° Dans le cas d'analyses spéciales, des croûtes par exemple, on lève au couteau des tranches correspondant le plus sensiblement possible à l'épaisseur de la croûte observée et on les réduit ensuite en petits dés, comme il est dit plus haut, puis les mélange en un échantillon moyen.

(1) Sauf dans le cas de l'analyse centésimale d'un produit commercial « tel que vendu », bien que le résultat rapporté au produit desséché permette de comparer à tout moment les chiffres obtenus avec ceux d'un examen ultérieur ou ceux donnés par un autre laboratoire ayant analysé le même produit, mais à un degré d'hydratation différent.

4° Pour les petits articles (*cœurs, minces,...*) l'échantillonnage doit être différent et les prises d'essais doivent porter directement sur des tranches verticales entières, aussi fines que possible, réduites ensuite à l'état de dés.

5° Pour les pâtes, la question de l'échantillonnage ne se pose pas si le prélèvement a lieu en usine ; si on opère sur un échantillon partiellement desséché par vieillissement, on procédera comme pour le pain d'épices, à un prélèvement central, à moins qu'on ne dispose d'un pétrin d'essai pour homogénéiser la pâte.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — Dans une nacelle en aluminium avec couvercle, préalablement tarée, on pèse, au milligramme près, 5 g. environ du produit à examiner coupé en dés comme il est dit ci-dessus. On porte la nacelle, ouverte, dans une étuve électrique réglée exactement à $+ 102^{\circ}$ C.

La durée de dessiccation est variable selon la nature de l'échantillon :

*6 heures pour le pain d'épices ordinaire (mie ou croûtes),
15 heures pour les pâtes.*

Pour ces dernières, il y a lieu de prendre en outre une précaution supplémentaire afin d'avoir une dessiccation bien complète : trois heures environ après la mise à l'étuve, il convient de pratiquer, avec une fine lame pointue, de nombreux « coups de lame » profonds dans les dés, qui ont accru 3 à 4 fois leur volume et sont recouverts d'une croûte gênant l'évaporation : nous avons vérifié que, sans cette opération, la dessiccation des pâtes était à peine terminée même après 24 heures d'étuvage.

On détermine la perte de poids et rapporte à 100 grammes.

RÉSULTATS. — La teneur en eau des pains d'épices est assez variable et dépend, lorsque l'examen porte sur le *produit à la sortie du four*, du mode et de la durée de chauffage ainsi que du type de fabrication ; elle est de l'ordre de :

19 à 21 p. 100 pour le type Couque
17 à 18 p. 100 pour le type Dijon en pavés
10 à 16 p. 100 pour les petits articles (glacés minces, cœurs,...)

Notons qu'à la suite de diverses expériences de rendement, nous avons déterminé exactement la perte d'eau subie par la pâte au cours de la cuisson : celle-ci est de l'ordre de 2,2 à 4,5 p. 100 si l'on détermine l'humidité du pain d'épices entier. Si l'on compare l'humidité de la pâte à celle de la mie centrale seulement, on constate que la différence n'est que de 1,2 à 2,0, rarement plus ; il n'y a donc qu'une très faible perte en eau en cours de cuisson.

Cette humidité varie d'ailleurs assez fortement avec le temps : à dater du défournement elle diminue par évaporation de l'eau restant dans le produit encore chaud : c'est le *resuage*, qui correspond généralement à une perte de 2 à 3 p. 100 d'eau dans les 4 à 5 jours suivant la fabrication, ceci étant d'ailleurs variable d'après la saison (perte plus élevée en été qu'en hiver) et suivant les locaux de stockage. Mais ce resuage peut être réduit dans les entreprises conservant leur pain d'épices en caves fraîches

à atmosphère humidifiée par divers systèmes (planchers de lattes qu'on arrose, fontaines centrales, blocs de pierre poreuse qu'on imbibé d'eau).

Notons que le pain d'épices est un produit sensible aux variations de l'humidité atmosphérique et aux conditions de conservation ; comme sa teneur en sucres est élevée, ces variations n'ont pas sur lui l'influence défavorable qu'elles auraient sur le pain ordinaire par exemple, en y provoquant le développement rapide de moisissures, et il est bien connu que les pain-d'épiciers dijonnais recommandent à leurs clients de conserver leurs pavés de santé de 6 Kg. dans un local sec, mais de mettre ceux-ci dans une cave fraîche et humide quelques temps avant la vente afin de leur faire reprendre de la souplesse si appréciée des consommateurs, et aussi du poids.

Voici, à titre d'exemple, l'ordre de grandeur de ces variations de l'humidité dans des pavés commerciaux courants d'après quelques expériences personnelles, ces chiffres étant susceptibles d'être plus ou moins modifiés selon l'état et les conditions de conservation du pain d'épices :

	Dijon	Demi-Couque	Couque
Croûte supérieure	14,3	13,6	14,2
Croûte inférieure	14,6	15,2	16,3
Croûte latérale	11,4	12,3	15,9
Mie externe	15,2	15,1	15,8
Mie centrale	16,2	17,3	20,2
Tranche verticale complète	15,3	16,0	18,8
Pain d'épices entier	15,0	15,7	18,6

B) MATIÈRES MINÉRALES-CENDRES

Les matières minérales, ou cendres du pain d'épices, proviennent presque exclusivement de la farine employée à sa confection, car les diverses matières sucrantes utilisées n'en renferment sensiblement pas. Les épices proprement dites, de moins en moins employées en France et remplacées par des essences et arômes, ne fournissent pas le complément de matières minérales qu'elles apportaient autrefois. Les œufs apportent bien leurs substances minérales, mais leur proportion étant faible n'influe guère sur la teneur du pain d'épices en ce facteur. Les substances levantes contribuent pour une légère part à la composition des cendres de la denrée : le bicarbonate de soude et le carbonate de potasse laissent, après cuisson, trace de leur passage à l'état de sels sodiques et potassiques (1), le carbonate d'ammoniaque au contraire ne laissant aucun résidu.

Outre la détermination du taux des cendres et de leur alcalinité, nous avons également procédé au dosage du calcium et du phosphore afin de pouvoir calculer le *rapport* Ca/P, dont nous avons signalé précédemment l'importance.

MÉTHODES ANALYTIQUES

a) *Cendres*. — On introduit dans une capsule en porcelaine réfractaire, une prise d'essai de 10 g. environ, pesée au milligramme près, en petits

(1) C'est pourquoi il est intéressant de déterminer l'alcalinité des cendres, afin d'évaluer la part revenant aux substances de levée dans la constitution de celles-ci.

dés préparés comme il a été dit ci-dessus. On incinère au rouge sombre jusqu'à complète combustion du charbon formé. On laisse refroidir en dessiccateur et pèse. On rapporte les résultats à 100 g. de pain d'épices, puis également à 100 g. de substance sèche.

b) *Alcalinité des cendres.* — On verse sur les cendres de l'opération précédente 10 cm³ de solution 0,05 N (N/20) d'acide sulfurique ; on chauffe avec précaution jusqu'à ébullition douce que l'on maintient 10 minutes environ. On ajoute au liquide refroidi quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 p. 100 et titre l'excès d'acide sulfurique par la solution 0,05 N (N/20) de soude. Soit n le nombre de centimètres cubes employés, *l'alcalinité des cendres de la prise d'essai, exprimée en g. de bicarbonate de soude, est de :*

$$0,0084 \times (10 - \frac{n}{2})$$

c) *Calcium.* — Le liquide provenant du dosage précédent est versé dans un bécère et acidifié par 5 cm³ d'acide acétique ; on porte à l'ébullition quelques minutes et on filtre ; après avoir lavé le filtre avec deux fois 20 cm³ d'eau bouillante à 1 p. 100 d'acide acétique, on réunit le filtrat et les eaux de lavage, les additionne de 10 cm³ de solution de chlorure d'ammonium au dixième et porte à l'ébullition ; on ajoute alors goutte à goutte 10 cm³ d'une solution bouillante d'oxalate d'ammonium au dixième et laisse bouillir 10 minutes. Le précipité grenu cristallin se rassemble au fond du bécère qu'on incline ; après repos de 6 heures environ, le liquide surnageant est décanté sur un petit filtre sans plis ; le précipité est lavé deux ou trois fois à l'eau bouillante par décantation. On perce alors le filtre et entraîne dans le bécère à l'aide d'un jet de pissette l'oxalate de calcium qui aurait pu être apporté sur le filtre ; on ajoute 20 cm³ d'acide sulfurique à 5 p. 100 et chauffe légèrement à 60-70°. On dose l'acide oxalique par la solution 0,1 N (N/10) de permanganate de potassium ; soit n le nombre de centimètres cubes employés. *Le poids de calcium en grammes contenu dans la prise d'essai correspondant au cendres est de :*

$$n \times 0,002$$

d) *Phosphore.* — Nous avons adopté la méthode de dosage proposée par MACHEBŒUF. Dans un tube à essai de 200 × 20 mm. on introduit 0,50 g., exactement pesés, de pain d'épices, puis 1 cm³ d'acide sulfurique concentré pur. On porte doucement à l'ébullition pendant 10 minutes ; après refroidissement on ajoute 1 cm³ d'acide nitrique fumant et porte de nouveau à l'ébullition. On termine la destruction des matières organiques en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide nitrique jusqu'à décoloration complète ou persistance d'une faible teinte jaune paille. Après refroidissement le liquide de minéralisation est étendu avec 6 cm³ d'eau distillée et additionné de 2 cm³ de solution saturée de nitrate d'ammonium ; on porte alors au bain-marie bouillant pendant 10 minutes ; on ajoute, en agitant, 6 cm³ d'une solution à 5 p. 100 de molybdate d'ammonium et laisse encore 10 minutes au bain-marie. Après refroidissement on ajoute 5 cm³ d'alcool à 95° et agite ; le précipité se rassemble et s'agglomère

au fond du tube. On opère alors la décantation du liquide surnageant, puis lave 5 fois avec 5 cm³ d'alcool à 50° en se servant d'un dispositif de filtration rapide sur amiante identique à celui décrit par PREGL dans son Traité de micro-analyse. On dissout alors le précipité de phosphomolybdate avec quelques centimètres cubes d'ammoniaque diluée au cinquième. Après rinçage des diverses parties de l'appareillage, le liquide est transvasé dans une fiole à attaque de 200 cm³ ; on y ajoute 10 cm³ de solution 0,05 N (N/20) de soude et une petite cloche capillaire (ou une perle de verre très petite), puis porte à l'ébullition pendant 20 minutes. On ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique 0,05 N (N/20) et porte de nouveau à l'ébullition pendant 2 minutes. On titre, sans laisser refroidir, l'excès d'acide par la solution titrée de soude correspondante, en présence de phénolphthaléine. Après virage, on attend 5 minutes ; si celui-ci disparaît, on le fait réapparaître. Soit n le nombre de centimètres cubes de soude employés. *Le poids de phosphore en mg. p. 100 contenu dans le pain d'épices est de :*

$$5,6 \times n$$

RÉSULTATS. — *La teneur en cendres du pain d'épices est assez variable. Les chiffres fragmentaires que nous avons trouvé (les types de fabrication d'avant 1940 étant très difficiles à se procurer) peuvent se situer ainsi :*

	Dijon		Demi-Couque	Couque
	avec œufs	sans œufs		
Type avant 1940	0,75 à 1,85	0,35 à 0,85	0,50 à 1,0	—
Type 1941-1944	—	0,45 à 1,95	0,65 à 1,15	0,60 à 0,70

L'alcalinité des cendres, exprimée en bicarbonate de soude, varie assez, elle aussi, selon les fabricants et le type de pain préparé (la grosseur surtout influe sur la dose de substances levantes à employer). On peut en donner les valeurs très approximatives suivantes :

Pains d'épices en pavés	Dijon	0,45 à 0,65
	Couque	0,25 à 0,35
Fantaisies, minces, etc.		0,50 à 0,70

Quant aux teneurs en phosphore et en calcium, nous les avons déterminées sur quelques échantillons de fabrication actuelle (quinze) et seulement sur deux au miel et jaune d'œuf (type Dijon d'avant-guerre). En voici les chiffres.

	Calcium en mg. %	Phosphore en mg. %	Rapport Ca/P
Type Dijon avant 1940	38 et 56	275	env. 0,2
Type Dijon actuel	10 à 12	160	0,08
Type Demi-Couque	8 à 10	155	0,07
Type Couque	6 à 8	160 à 180	env. 0,04

Cependant, afin de pouvoir exactement apprécier ce que renfermaient les pains d'épices de Dijon aux œufs de la meilleure qualité en phosphore et en calcium, nous avons procédé à des expériences personnelles de confection en laboratoire de divers produits selon les formules suivantes :

1° pain d'épices préparé avec 330 g. de sucre interverti, 3 jaunes d'œuf frais (soit 50 g.) et 670 g. de farine de blé à 80 % ; il a en outre été adjoint pour la levée 8 g. de bicarbonate de soude et 2 g. de carbonate d'ammoniaque ;

2° produit de préparation identique à la précédente, mais avec seulement deux jaunes d'œuf ;

3° produit de préparation identique au premier, mais où le sucre interverti a été remplacé par du miel de Guinée.

Nous avons analysé les pains d'épices ainsi obtenus après cuisson de 75 minutes à 160-170° dans une étuve-stérilisateur à air chaud. Voici nos résultats :

	1	2	3
Calcium, en mg. p. 100	40	36	42
Phosphore total, en mg. p. 100	206	193	212
Rapport Ca/P	0,19	0,18	0,20

Ces résultats démontrent que le pain d'épices actuel ainsi que les genres Couque et Demi-Couque sont certes déséquilibrés dans leur *rapport calcium/phosphore*, tandis que celui d'avant-guerre du genre Dijon aux œufs, outre son rapport plus élevé en ces deux éléments, s'approchait un peu plus de l'optimum des biologistes.

C) LIPIDES

Les lipides du pain d'épices proviennent uniquement des matières grasses de la farine et, lorsqu'il en a été ajouté, de celles du jaune d'œuf ; mais la proportion de cette dernière matière étant toujours assez faible, sa présence n'influe que peu sur la teneur en lipides du produit fini. Dans les régions où l'on incorpore du lait ou de la crème dans la pâte-mère (Angleterre, Dantzig, Hollande et Suède) ou même du beurre (Russie), ces denrées peuvent naturellement accroître passablement la proportion de matières grasses du pain d'épices.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — La méthode employée consiste dans l'extraction des lipides à chaud à l'aide de l'éther rectifié, en opérant dans un appareil à extraction de KUMAGAWA-SUTO. La prise d'essai est de 5 g. environ, pesée au mg. près ; on triture avec du sulfate de sodium anhydre et introduit le mélange dans la cartouche à extraction de l'appareil. On épuise pendant 5 heures. On introduit alors la solution éthérée (1) dans une fiole conique préalablement tarée ; on évapore en distillant, puis on complète la dessiccation pendant 20 minutes dans une étuve à 100-102°. Après refroidissement en dessiccateur, on pèse et rapporte ensuite à 100 grammes.

(1) A laquelle on ajoute deux gouttes de solution de rouge de méthyle pour la colorer, ce qui permet de vérifier qu'il n'y a pas eu entraînement accidentel à la distillation.

La méthode d'extraction à froid dans un tube à déplacement nous a donné des résultats identiques mais nous lui avons préféré la première en raison de sa rapidité, de sa sécurité plus grande et de l'économie de réactif, le solvant étant récupéré par distillation.

RÉSULTATS. — La teneur en lipides du pain d'épices est très faible. Elle varie de 0,75 à 1,5 p. 100 pour les diverses fabrications ordinaires, le taux étant plus élevé dans ceux du type Dijon d'avant-guerre où il entrait des œufs (nous y avons en effet trouvé 2,98 et 3,65 p. 100).

Pour certaines variétés de pâtisseries au pain d'épices d'origine étrangère, le taux de matières grasses peut atteindre jusqu'à 12 p. 100, mais on n'est plus en présence de véritable pain d'épices tel que nous l'avons défini au début de cette étude.

Notons que l'absence presque totale de matières grasses dans le pain d'épices est une des raisons majeures de la bonne conservation de celui-ci.

D) PROTIDES

Les protides du pain d'épices proviennent, pour leur presque totalité, des matières albuminoïdes de la farine employée, les œufs ne pouvant en apporter qu'une quantité minime.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — Le pourcentage de protides du pain d'épices n'est pas déterminé par extraction ou dosage direct de ces substances, mais il est calculé d'après la teneur en azote de la denrée déterminée par dosage de l'ammoniac formé à l'état de sulfate au cours d'une minéralisation convenable par la méthode de KJELDAHL modifiée (1).

Pour cela, on suppose que tout l'azote dosé appartient à des matières albuminoïdes et que celles-ci contiennent toutes la même quantité d'azote. La première supposition est très sensiblement exacte car le pain d'épices ne renferme pas de bases azotées alcalines ou alcaloïdiques. Pour la deuxième, on sait que les quantités respectives des divers éléments constitutifs des protides ne varient que dans des limites assez étroites et en général bien déterminées selon la catégorie de substances alimentaires considérée : c'est ainsi que si les taux d'azote de la plupart des protides d'origine animale et végétale est en moyenne de 16 p. 100, celui des principales céréales (blé, seigle et avoine) est de 17,5 et celui des produits laitiers de 15,6 environ.

Si on désigne donc par N le pourcentage d'azote trouvé dans la denrée, par p le pourcentage d'azote des protides de celle-ci, on obtiendra le taux centisémal de matières azotées, exprimées en protides, de la substance en appliquant la formule suivante :

$$\text{Protides, en g. p. 100} = N \times \frac{100}{p} = N \times X$$

(1) Voir *Instruction relative à la détermination de la valeur énergétique des substances alimentaires* du Bureau Central des Recherches.

On voit par le calcul, que X , *coefficient de transformation de l'azote total de la denrée en protides*, est de 5,7 pour les céréales et les produits en dérivant directement, tels que le pain d'épices ; il est de 6,25 pour les matières sucrées, les œufs et les épices ; il serait de 6,4 pour les produits laitiers.

a) *Minéralisation*. — On opère sur une prise d'essai de 2 g., exactement pesée au milligramme près, qu'on introduit dans une fiole à attaque de 150 cm³ et recouvre de 0,1 g. de sélénite de sodium (1) et de 2 g. du mélange suivant, finement pulvérisé : sulfate de cuivre pur 10 g. + sulfate de potassium pur 100 g. On ajoute alors deux petites billes de verre et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique pur ; on laisse en contact une nuit pour éviter la production de mousse au cours de la minéralisation ultérieure. On chauffe doucement au gaz, puis plus fort lorsque l'ébullition est régularisée ; on poursuit le chauffage encore une heure après obtention d'un liquide bleuté ; la durée de minéralisation n'excède ainsi généralement pas deux heures.

b) *Distillation de l'ammoniaque*. — Après refroidissement on ajoute 20 cm³ d'eau distillée, agite et refroidit alors sous un courant d'eau ; on transvase dans une fiole jaugée de 50 cm³ ; on complète au trait de jauge avec les eaux de rinçage de la fiole à attaque. On prélève 10 cm³ et les introduit dans un appareil à distillation par entraînement à la vapeur d'eau (type PARNAS-WAGNER modifié, à double enveloppe). Après rinçage de l'entonnoir d'adduction on ajoute 10 cm³ de solution concentrée au demi (en poids) de soude caustique pure. On chauffe et poursuit la distillation 7 minutes à partir de l'instant où les premières vapeurs se condensent à la partie supérieure du réfrigérant. Le distillat est recueilli dans 20 cm³ d'acide sulfurique 0,05 N (N/20) auquel on a ajouté deux gouttes de solution alcoolique à 0,10 p. 100 de rouge de méthyle.

c) *Titrage et Calcul*. — On dose l'excès d'acide par la solution 0,05 N (N/20) de soude jusqu'à virage au jaune. On calcule par différence le volume de solution acide combinée à l'ammoniac (2). On se reporte alors au TABLEAU I de la page 45, établi afin de simplifier les calculs, qui donne aussitôt le pourcentage d'azote du pain d'épices, les prises d'essais ayant été spécialement choisies à cet effet. Le TABLEAU II (page 46) permet ensuite d'en déduire la teneur en matières azotées, exprimées en protides, d'après le coefficient de transformation de 5,7. Le TABLEAU III (page 46) donne la valeur de la même transformation dans le cas d'analyse de certaines matières premières telles que matières sucrées, œufs, épices..., dont le coefficient X est de 6,25.

(1) L'emploi du sélénite offre un réel avantage sur l'ancienne méthode au mercure : il active la rapidité de minéralisation sans introduire de cause d'erreur dans le dosage ultérieur de l'azote.

(2) Un essai témoin est effectué pour chaque série de dosages afin de vérifier le titre de la solution d'acide sulfurique par rapport à la solution de soude correspondante.

TABLEAU I
CALCUL DU POURCENTAGE D'AZOTE

(D'après le nombre de cm³ d'acide sulfurique N/20 employé. La prise d'essai étant de 2 g. exactement pesés, la dilution à 50 cm³ et le dosage effectué sur 10 cm³).

Cm ³ d'acide N/20	Azote p. 100	Cm ³ d'acide N/20	Azote p. 100	Cm ³ d'acide N/20	Azote p. 100	Cm ³ d'acide N/20	Azote p. 100	Cm ³ d'acide N/20	Azote p. 100
3,0	0,52	7,0	1,22	11,0	1,92	15,0	2,62	19,0	3,32
,1	0,54	,1	1,24	,1	1,94	,1	2,64	,1	3,34
,2	0,56	,2	1,26	,2	1,96	,2	2,66	,2	3,36
,3	0,57	,3	1,28	,3	1,98	,3	2,68	,3	3,38
,4	0,59	,4	1,29	,4	1,99	,4	2,69	,4	3,39
,5	0,61	,5	1,31	,5	2,01	,5	2,71	,5	3,41
,6	0,63	,6	1,33	,6	2,03	,6	2,73	,6	3,43
,7	0,65	,7	1,35	,7	2,05	,7	2,75	,7	3,45
,8	0,66	,8	1,36	,8	2,06	,8	2,76	,8	3,46
,9	0,68	,9	1,38	,9	2,08	,9	2,78	,9	3,48
4,0	0,70	8,0	1,40	12,0	2,10	16,0	2,80	20,0	3,50
,1	0,72	,1	1,42	,1	2,12	,1	2,82	,1	3,52
,2	0,73	,2	1,43	,2	2,13	,2	2,83	,2	3,53
,3	0,75	,3	1,45	,3	2,15	,3	2,85	,3	3,55
,4	0,77	,4	1,47	,4	2,17	,4	2,87	,4	3,57
,5	0,79	,5	1,49	,5	2,19	,5	2,89	,5	3,59
,6	0,80	,6	1,50	,6	2,20	,6	2,90	,6	3,60
,7	0,82	,7	1,52	,7	2,22	,7	2,92	,7	3,62
,8	0,84	,8	1,54	,8	2,24	,8	2,94	,8	3,64
,9	0,86	,9	1,56	,9	2,25	,9	2,96	,9	3,66
5,0	0,87	9,0	1,57	13,0	2,27	17,0	2,97	21,0	3,67
,1	0,89	,1	1,59	,1	2,29	,1	2,99	,1	3,69
,2	0,91	,2	1,61	,2	2,31	,2	3,01	,2	3,71
,3	0,93	,3	1,63	,3	2,33	,3	3,03	,3	3,73
,4	0,94	,4	1,64	,4	2,34	,4	3,04	,4	3,74
,5	0,96	,5	1,66	,5	2,36	,5	3,06	,5	3,76
,6	0,98	,6	1,68	,6	2,38	,6	3,08	,6	3,78
,7	1,00	,7	1,70	,7	2,40	,7	3,10	,7	3,80
,8	1,01	,8	1,71	,8	2,41	,8	3,11	,8	3,81
,9	1,03	,9	1,73	,9	2,43	,9	3,13	,9	3,83
6,0	1,05	10,0	1,75	14,0	2,45	18,0	3,15	22,0	3,85
,1	1,07	,1	1,77	,1	2,47	,1	3,17	,1	3,87
,2	1,08	,2	1,78	,2	2,48	,2	3,18	,2	3,88
,3	1,10	,3	1,80	,3	2,50	,3	3,20	,3	3,90
,4	1,12	,4	1,82	,4	2,52	,4	3,22	,4	3,92
,5	1,14	,5	1,84	,5	2,54	,5	3,24	,5	3,94
,6	1,15	,6	1,85	,6	2,55	,6	3,25	,6	3,95
,7	1,17	,7	1,87	,7	2,57	,7	3,27	,7	3,97
,8	1,19	,8	1,89	,8	2,59	,8	3,29	,8	3,99
,9	1,21	,9	1,91	,9	2,61	,9	3,31	,9	4,01

TABLEAU II
CALCUL DES PROTIDES DU PAIN D'ÉPICES
D'après son pourcentage d'azote (coefficient de transformation 5,7)

Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100
0,30	1,7	1,10	6,3	1,90	10,8	2,70	15,4	3,50	20,0
0,35	2,0	1,15	6,6	1,95	11,1	2,75	15,7	3,55	20,3
0,40	2,3	1,20	6,8	2,00	11,4	2,80	16,0	3,60	20,6
0,45	2,6	1,25	7,1	2,05	11,6	2,85	16,3	3,65	20,8
0,50	2,8	1,30	7,4	2,10	12,0	2,90	16,6	3,70	21,1
0,55	3,1	1,35	7,7	2,15	12,3	2,95	16,8	3,75	21,4
0,60	3,4	1,40	8,0	2,20	12,6	3,00	17,1	3,80	21,7
0,65	3,7	1,45	8,3	2,25	12,8	3,05	17,4	3,85	22,0
0,70	4,0	1,50	8,6	2,30	13,1	3,10	17,7	3,90	22,3
0,75	4,3	1,55	8,8	2,35	13,4	3,15	18,0	3,95	22,6
0,80	4,6	1,60	9,1	2,40	13,7	3,20	18,3	4,00	22,8
0,85	4,8	1,65	9,4	2,45	14,0	3,25	18,6	4,05	23,1
0,90	5,1	1,70	9,7	2,50	14,3	3,30	18,8	4,10	23,4
0,95	5,4	1,75	10,0	2,55	14,6	3,35	19,1	4,15	23,7
1,00	5,7	1,80	10,3	2,60	14,8	3,40	19,4	4,20	24,0
1,05	6,0	1,85	10,6	2,65	15,1	3,45	19,7	4,25	24,3

TABLEAU III
CALCUL DES PROTIDES
(Pour les denrées dont le coefficient de transformation azote-protides est de 6,25).

Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100	Azote p. 100	Pro- tides p. 100
0,05	0,31	1,05	6,56	2,05	12,81	3,05	19,06	4,05	25,31
0,10	0,62	1,10	6,87	2,10	13,12	3,10	19,37	4,10	25,62
0,15	0,93	1,15	7,18	2,15	13,44	3,15	19,68	4,15	25,93
0,20	1,25	1,20	7,49	2,20	13,75	3,20	19,99	4,20	26,25
0,25	1,56	1,25	7,81	2,25	14,06	3,25	20,30	4,25	26,56
0,30	1,87	1,30	8,12	2,30	14,37	3,30	20,62	4,30	26,87
0,35	2,19	1,35	8,44	2,35	14,68	3,35	20,93	4,35	27,18
0,40	2,50	1,40	8,75	2,40	14,99	3,40	21,25	4,40	27,49
0,45	2,81	1,45	9,06	2,45	15,30	3,45	21,56	4,45	27,81
0,50	3,12	1,50	9,37	2,50	15,62	3,50	21,87	4,50	28,12
0,55	3,44	1,55	9,68	2,55	15,93	3,55	22,18	4,55	28,44
0,60	3,75	1,60	9,98	2,60	16,25	3,60	22,50	4,60	28,75
0,65	4,07	1,65	10,30	2,65	16,56	3,65	22,80	4,65	29,06
0,70	4,38	1,70	10,62	2,70	16,87	3,70	23,12	4,70	29,37
0,75	4,69	1,75	10,93	2,75	17,18	3,75	23,44	4,75	29,68
0,80	5,00	1,80	11,25	2,80	17,50	3,80	23,75	4,80	30,00
0,85	5,31	1,85	11,56	2,85	17,81	3,85	24,06	4,85	30,31
0,90	5,62	1,90	11,87	2,90	18,12	3,90	24,37	4,90	30,62
0,95	5,93	1,95	12,18	2,95	18,44	3,95	24,68	4,95	30,93
1,00	6,25	2,00	12,50	3,00	18,75	4,00	25,00	5,00	31,25

RÉSULTATS. — La teneur en protides du pain d'épices peut être résumée dans le tableau suivant (résultats rapportés au produit tel quel), établi d'après nos diverses analyses, seuls les chiffres donnés sur les fabrications d'avant 1940 étant susceptibles de modifications, nos essais en cette matière ayant été trop restreints :

Dijon	{ type actuel	6 à 9	p. 100
	{ type avant 1940, aux œufs	7,5 à 10,5	—
Demi-couque		3,5 à 6,0	—
Couque		3 à 4,5	—

Cependant, à la suite de nos essais sur les variations des matières sucrées dans le pain d'épices dont il sera parlé plus loin, nous avons voulu vérifier que la teneur en matières azotées ne variait pas dans les diverses parties constitutives du pain d'épices. Il nous a été prouvé, lors d'une expérience de rendement, que *les protides restent intacts au cours de la cuisson dans la croûte comme dans la mie*, malgré les apparentes variations observées lorsqu'on ne rapporte pas les résultats à la matière sèche :

		Pâte	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité	 en g. p. 100	20,7	17,2	15,4	14,2
Protides	{ sur prod. tel quel..	5,75	6,0	6,12	6,24
	{ sur produit sec	7,25	7,24	7,24	7,27

E) GLUCIDES INERTES — CELLULOSE

Parmi les composés ternaires que l'on dénomme *glucides* on distingue deux catégories au point de vue alimentaire ; la plupart d'entre eux, tels les oses (sucres divers) et presque tous les holosides (saccharose, maltose, lactose, amidon...) présentent une valeur nutritive appréciable en raison de leur assimilation facile, tandis que certains holosides complexes (comme la cellulose) sont considérés comme inertes, c'est-à-dire inassimilables par l'organisme humain. Il y a lieu d'ajouter qu'outre cette inertie les substances du groupe de la cellulose ont une action alimentaire négative reconnue de tous, car elles agissent mécaniquement sur le système gastro-intestinal en provoquant une irritation et des troubles évacatoires, qui gênent l'assimilation normale des autres aliments ingérés. PARMENTIER dressa d'ailleurs, déjà en son temps, un magistral rapport *sur les inconvénients de l'introduction du son en proportions excessives dans le pain destiné à l'alimentation des troupes*.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — Pourtant, si les principes de physiologie alimentaire rapidement évoqués ci-dessus sont bien généralement admis, la délimitation analytique des deux groupes *glucides assimilables* et *glucides inertes* (ou *principe encombrant*) est malaisée. En effet l'amidon et la cellulose sont tous deux des glucides polymérisés, mais, alors que celui-là est à classer dans le premier groupe, l'autre entre dans la deuxième catégorie. Or il existe toute une série de termes intermédiaires correspondant à des degrés de polymérisation différente ; ce sont, par exemple, les hémicelluloses, métacelluloses et paracelluloses. Bien que la chimie pure de

ces corps ait été assez poussée ces dernières années, il n'en reste pas moins vrai que les principes analytiques relatifs à leur isolement ne permettent pas de déterminer chimiquement ce qu'on entend par *cellulose* lorsqu'on en effectue le dosage. De multiples méthodes ont été données depuis longtemps pour doser ce principe, mais elles diffèrent dans leurs résultats en raison de la variation des techniques ; presque toutes consistent cependant à peser le *résidu obtenu après avoir fait bouillir la substance à étudier avec des acides puis avec des alcalis étendus dans des conditions déterminées de concentration et de durée*, ce qui permet de détruire et de solubiliser tous les constituants autres que la cellulose (1).

Il convient donc de se rapporter à une méthode type, qui sera appliquée identiquement dans tous les cas d'analyses alimentaires et dont les résultats seront comparables, étant bien entendu que *lorsqu'on parlera de cellulose la limite n'est étroitement fixée par rapport aux autres glucides que par la rigueur même d'application de la méthode utilisée* et que le terme de cellulose est conventionnel, englobant toutes les substances insolubles dans les conditions de l'essai (1).

La méthode analytique que nous avons adopté est celle préconisée par le Bureau Central des Recherches du Secrétariat d'État au Ravitaillement (2) et qui a été initialement mise au point par MILLON, puis modifiée par BALLAND, d'où le nom de *méthode MILLON-BALLAND* qui lui est parfois donnée. Elle consiste en une hydrolyse acide du pain d'épices par l'acide chlorhydrique à 3,33 p. 100, puis en une hydrolyse alcaline par la potasse à la même concentration. Nous n'insistons pas davantage sur le mode opératoire complètement exposé dans l'Instruction ci-dessus indiquée. Nous avons seulement modifié la durée des hydrolyses, la portant à une demi-heure au lieu de 20 minutes, car nous avons constaté que cette dernière durée était parfois insuffisante pour détruire complètement toutes les substances autres que la cellulose.

RÉSULTATS. — Dans le cas du pain d'épices la cellulose provient, elle aussi, à peu près exclusivement du son de la farine utilisée, seules les épices pouvant en apporter une certaine quantité dans les fabrications du type Europe centrale.

Son taux a un peu augmenté depuis 1940 en raison de la légère élévation du taux d'extraction des farines employées. On peut le situer entre 0,20 à 0,60 p. 100, avec des chiffres sensiblement identiques pour les genres Dijon ou Couque, car la farine de seigle, bien qu'employée en pourcentage plus faible, est plus riche en cellulose que celle de blé.

F) GLUCIDES ASSIMILABLES : SUCRES — AMIDON

Si du point de vue de l'appréciation de la valeur alimentaire de nombreuses denrées, *les glucides assimilables s'évaluent très souvent par diffé-*

(1) Seules les matières minérales insolubles peuvent, dans certains aliments, provoquer une erreur par excès, facilement rectifiable par une incinération ultérieure ; mais dans le cas du pain d'épices français cette précaution est inutile.

(2) *Instruction relative à la détermination de la valeur énergétique des substances alimentaires*, du 2 juillet 1941.

rence, en retranchant de 100 la somme des pourcentages des autres substances constituantes précédemment déterminées (eau, matières minérales, lipides, protéides, cellulose), le contrôle de fabrication et de qualité des pains d'épices ne peut s'opérer d'une manière aussi globale et imprécise, car cette denrée tire justement toute sa valeur de la répartition *sucres-amidon* qu'elle présente ; il était donc primordial de mettre au point une méthode pratique, rapide et précise pour le dosage de ces corps.

MISE AU POINT DES MÉTHODES DE DOSAGE

Les méthodes proposées pour doser un mélange de sucres réducteurs et de saccharose dans les produits amylacés, sont assez nombreuses et variées, mais la plupart nécessitent l'emploi de multiples solutions, des titrages préalables assez longs et ne se prêtent souvent guère aux dosages en série. Or, dès le début de nos recherches, nous avons eu quatre idées directrices pour déterminer notre technique d'analyse :

- 1° *Réactifs rapidement réalisables, avec réduction au minimum des opérations préliminaires de titrage ;*
- 2° *Technique facile à employer et permettant les dosages en série ;*
- 3° *Résultats sûrs et précis, avec le moins de causes d'erreur possibles ;*
- 4° *Simplification des calculs consécutifs aux analyses, qui effraient toujours les chimistes débutants et réduisent la capacité de travail des chimistes les plus avertis.*

C'est pourquoi nous avons adopté les divers détails de technique suivants :

1° *Dissolution et défécation de la prise d'essai.* — Comme nous le verrons plus loin, il est très important que tous nos dosages aient lieu sur une prise d'essai correspondant exactement à 100 milligrammes de matière à analyser (pain d'épices, pâte ou glucose massé). Aussi avons-nous adopté à cet effet la *prise d'essai standard de 4 g. de produit, rigoureusement pesée au mg. près*. Cette prise d'essai est portée dans un ballon jaugé de 200 cm³. Afin d'en assurer la dissolution totale (assez difficile dans le cas des pâtes et des croûtes) on ajoute au début seulement 10 cm³ d'eau distillée, ferme le ballon avec un bouchon de caoutchouc et porte, *en position verticale*, sur un agitateur mécanique qu'on fait fonctionner *pendant cinq minutes* à assez vive allure de va-et-vient. On a alors une *purée* homogène où ne doivent plus subsister de fragments entiers ; on ajoute environ 150 cm³ d'eau distillée à température ordinaire, puis le défécant.

Le mélange défécant adopté est le ferrocyanure de zinc, préparé extemporanément par mélange à volumes égaux de deux solutions : la première de *ferrocyanure de potassium* à 15 p. 100, la seconde d'*acétate de zinc* à 30 p. 100 (ou à défaut de *sulfate de zinc cristallisé* à 17,5 p. 100). En effet, nous avons essayé les diverses méthodes de défécation couramment utilisées : nous avons rejeté celle de COURTONNE à l'acétate neutre de plomb, de même que celle au sous-acétate de plomb, en raison des troubles ultérieurs donnés par ces sels en excès qu'on ne peut jamais bien éliminer, même par addition de sulfate de sodium ; d'ailleurs, le sous-acétate de plomb précipite quelques glucides et ne constitue donc pas le défécant idéal ; nous n'avons pas également retenu les solutions mercuriques au nitrate acide

de mercure ou au sulfate mercurique, proposées par PATEIN et DUFAU, car elles nécessitent la précipitation ultérieure du mercure, par l'hydrogène sulfuré par exemple, ce qui est certes de la chimie analytique pure, mais non de la chimie alimentaire pratique. Le ferrocyanure de zinc donne, au contraire, des résultats intéressants, son emploi étant très simple et la défécation obtenue étant parfaite.

Voici les résultats comparés de nos analyses sur un même pain d'épices avec divers défécants, l'essai 1 ayant été pratiqué sans défécation sur liquide rendu limpide par plusieurs filtrations :

Essai	Défécant	Sucres réducteurs	Saccharose	Sucre total
1	Néant	33,3	4,4	37,7
2	Sous-acétate de plomb	32,0	3,3	35,3
3	Acétate neutre de plomb	33,0	4,4	37,4
4	Nitrate acide de mercure	33,3	4,4	37,7
5	Sulfate mercurique	32,6	5,1	37,7
6	Ferrocyanure de zinc	33,3	4,4	37,7

On ajoute donc au liquide ci-dessus *six gouttes de solution de tannin à 8 p. 100* (qui améliore la décoloration du filtrat ultérieur, surtout dans le cas des croûtes), *2 cm³ de solution de ferrocyanure* ; on agite pour mélanger puis ajoute *2 cm³ de solution de sel de zinc* en remuant à nouveau. On complète alors à 200 cm³, bouche le ballon et le porte, en position horizontale, sur l'agitateur qu'on fait fonctionner pendant au moins sept minutes à allure vive. On filtre alors et recueille dans un flacon bien sec.

Observations :

Pourquoi avons-nous ajouté le mélange défécant avant agitation de la solution de pain d'épices assez diluée ? C'est parce qu'avec certains produits (surtout les pâtes) il se développe par agitation une mousse très tenace, qui met plusieurs heures avant de se réduire et gêne pour compléter exactement à 200 cm³. Nous avons vérifié que l'addition du défécant dans ces conditions ne changeait absolument pas les résultats analytiques ultérieurs.

Notons que dans le cas des pâtes au blé, la méthode ci-dessus convient très bien. *Pour les pâtes au seigle*, au contraire, très visqueuses et compactes, *il convient, après la première agitation qui laisse toujours des grumeaux, de dilacérer ceux-ci à l'aide d'un agitateur en verre courbe, à extrémité fine, légèrement aplatie*, qu'on rince ensuite par un jet de pissette ; sinon les sucres ne seraient qu'incomplètement dissous.

Dans les conditions ci-dessus définies, la dissolution du sucre existant réellement dans le produit est-elle complète ? Nous l'avons vérifié lors d'une expérience contrôlée de fabrication, le taux de sucres trouvé dans la pâte étant légèrement supérieur à celui correspondant au taux de sucre interverti introduit, ceci étant normal car la farine a apporté une légère quantité de sucres préexistants (voir p. 31).

2° Hydrolyse. — Afin de doser le saccharose présent dans le pain d'épices (ou dans ses matières premières) il convenait de pratiquer l'hydrolyse du liquide d'extraction précédent. Or, surtout en pain d'épicerie où l'on est en présence de sucres réducteurs en forte proportion, cette opération était assez délicate, car on sait que *l'interversion par les acides* (qui est la plus utilisée en laboratoire) *peut amener, dans certaines conditions, une destruction du levulose* (sucre assez fragile) allant jusqu'à 4,8 p. 100 (1),

(1) D'après FLAMAND et KETELBANT.

soit une perte au dosage pouvant se chiffrer jusqu'à 1,5 p. 100 environ du total des sucres.

Il convenait donc de déterminer la meilleure méthode d'hydrolyse à adopter dans le cas de produits sucrés à raison de 30 à 40 p. 100, les trois-quarts des sucres au moins étant constitués par du sucre interverti, le reste par des sucres hydrolysables évalués en saccharose. Nous avons vérifié expérimentalement que la méthode proposée par le Service des Laboratoires du Bureau Central des Recherches (1) donnait des résultats exacts. Celle-ci repose sur le principe d'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, selon le mode opératoire suivant :

On prélève 50 cm³ de solution déféquée précédente et les introduit dans un ballon jaugé de 100 cm³ ; on ajoute 2 cm³ d'acide chlorhydrique pur et 47 cm³ environ d'eau distillée de manière à avoir approximativement 99 cm³ de liquide. On porte au bain-marie bouillant pendant 30 minutes, puis refroidit rapidement, neutralise par addition de 5 à 7 pastilles de soude pure en présence de phénolphtaléïne et complète exactement à 100 cm³.

3^o Méthode de dosage. — Parmi les nombreux procédés proposés pour le dosage des sucres nous avons immédiatement retenu le principe de l'utilisation de la liqueur cupro-tartrique, car, malgré les critiques qui lui ont été faites, elle peut donner des résultats très précis (2) si on l'emploie avec précaution et méthode.

Nous avons d'abord été tentés d'utiliser la technique proposée en 1923 par LANE et EYMON, qui consiste dans l'emploi de la liqueur de FEHLING ordinaire, titrée par rapport à une solution sucrée, la fin du dosage étant sensibilisée par l'adjonction de bleu de méthylène, indicateur sensible d'oxydo-réduction ; les quelques essais que nous avons entrepris dans ce sens nous ont donné des résultats constants et intéressants dans l'analyse des moûts de raisin frais ou concentrés, la fin du virage étant nette à une goutte près ; mais nous n'avons pas retenu cette méthode pour des analyses de pain d'épices en série en raison de diverses difficultés techniques : nécessité de pratiquer le dosage à l'ébullition, de doser la liqueur cupro-tartrique (qu'on use assez rapidement) sur une solution étalon de saccharose, fin du virage assez difficile à interpréter le soir à la lumière électrique.

Aussi nous avons finalement adopté la méthode proposée par G. BERTRAND : *celle-ci consiste à traiter un volume connu de solution sucrée par un excès de liqueur cupro-tartrique dans des conditions bien déterminées d'excès, de température et de temps ; le précipité d'oxydure de cuivre formé est dissous dans une solution de sulfate ferrique et l'on dose le sulfate ferreux produit par une solution titrée de permanganate de potassium ; comme la réduction du cuivre n'est pas exactement proportionnelle aux quantités de sucres réducteurs réagissant, il convient de se reporter à des tables, établies expérimentalement par BERTRAND, afin de calculer la proportion exacte de sucres contenue dans la prise d'essai.*

Cette méthode est assez connue aujourd'hui pour que nous n'en expo-

(1) Voir *Instruction relative à la détermination de la valeur énergétique des substances alimentaires.*

(2) D'après DENIGÈS.

sions pas le détail, mais il convient de remarquer qu'elle effraie souvent les débutants par le nombre de ses manipulations, des solutions utilisées et surtout par les calculs consécutifs. *C'est cependant à elle que nous nous sommes arrêtés car, en suivant avec rigueur la technique exposée, on obtient, en lumière artificielle aussi bien qu'au jour, des résultats très constants et sensibles à une goutte près.* Certains chimistes, comme BRUGEAS, ont proposé des simplifications à cette méthode ; or, celles-ci consistent à remplacer la filtration à la trompe à vide par une centrifugation : c'est loin d'être un avantage, la manipulation d'une centrifugeuse (quand on en possède une) étant plus longue et délicate que l'emploi d'un filtre à vide ; de plus, l'auteur n'opère plus dans les conditions exactes fixées par BERTRAND, le volume des solutions pendant l'ébullition n'étant que de 45 cm³ au lieu de 60 ; or nos essais nous ont montré que les chiffres ainsi obtenus étaient faux pour les solutions trop faibles ou trop riches en sucres (moins de 35 mg. ou plus de 75 mg. dans la prise d'essai), les résultats étant légèrement excessifs pour les unes, trop faibles pour les autres.

Nous insistons donc sur la nécessité d'opérer toujours au volume constant de 60 cm³ déterminé par BERTRAND lors de ses expériences. Afin d'éviter toute erreur, nous employons pour mesurer les liqueurs A et B des pipettes jaugées de 20 cm³ à un trait disposées dans le bouchon du flacon à réactif.

Il était cependant une partie de la méthode à améliorer au point de vue de la rapidité des opérations : c'est la filtration. Or, si beaucoup ont déjà remplacé l'entonnoir à filtre d'amiante primitivement prévu par un *entonnoir-filtre Pyrex en verre poreux de porosité n° 4*, la plupart utilisent à cet effet de petits entonnoirs à surface filtrante réduite à quelques centimètres carrés : la filtration n'en est pas très rapide et allonge la durée du dosage ; si elle est suffisamment rapide, il y a lieu de craindre une fuite par où l'oxydule peut s'échapper, provoquant ainsi une erreur par défaut. *Nous avons adopté l'entonnoir-filtre de porosité n° 4, mais à large surface filtrante (diamètre d'environ 65 mm.)* ; ainsi suffit-il d'un vide très léger et les dosages sont de beaucoup accélérés ; la quantité d'eau distillée à employer pour les rinçages est naturellement plus importante, mais cela n'est nullement gênant. Nous employons d'ailleurs l'eau distillée fraîche, non bouillie, des essais comparatifs ayant donné des résultats identiques à ceux obtenus avec l'eau distillée bouillie.

Nous avons remplacé, de plus, la solution de permanganate de Bertrand à 5 g. par litre par la solution de permanganate de potassium 0,1 N (N/10), couramment utilisée dans les laboratoires et dont le titre peut rapidement être vérifié sur l'hyposulfite de sodium 0,1 N, lui-même ajusté sur la solution stable d'acide sulfurique 0,1 N (N/10). Le motif de cet emploi est avant tout le résultat d'une idée personnelle tenace d'unifier dans notre laboratoire les solutions titrées, car nous estimons que *chaque auteur a actuellement trop tendance à « créer » sa solution personnelle*, ce qui amène un fatras invraisemblable dans le nombre des liqueurs indispensables aux diverses analyses, alors qu'un petit nombre de solutions-types devrait largement suffire à la plupart des dosages.

Dans certains cas spéciaux où les quantités de sucres (ou de matières premières à doser étaient insuffisantes, nous avons employé la solution 0,02 N (N/50) de permanganate qui donne des chiffres plus précis.

Mais la délicate question des calculs se posait : nous avions, en effet été frappé par le fait que, si BERTRAND avait donné des tables de correspondance *sucres-cuivre* qui servaient à la démonstration scientifique de sa méthode, aucun auteur parmi ceux qui l'ont reproduit en vue d'analyses pratiques n'avait eu l'idée d'en inverser les facteurs afin de rétablir l'ordre rationnel des opérations, c'est-à-dire de donner des tables *cuivre-sucres*. De plus, comme nous employions le permanganate 0,1 N, nous étions obligés de faire une conversion en cuivre par l'emploi du facteur 0,00636 et d'interpoler ensuite les chiffres de la table de BERTRAND pour calculer nos résultats, la quantité de milligrammes de cuivre calculée ne correspondant presque jamais à celle des tables. *C'est pourquoi nous avons dressé les tableaux de correspondance Permanganate-Sucres* (pages 54 et 55) *qui évitent tout calcul et offrent de plus un avantage : grâce aux dilutions que nous avons choisies, ils indiquent directement le pourcentage de sucres de la denrée*. Les calculs sont donc réduits au minimum, ce qui économise un temps de travail considérable et contribue ainsi à rendre la méthode de BERTRAND plus abordable et d'une complexité moins grande.

En opérant en série, par quatre dosages à la fois, *les sucres réducteurs étant dosés conjointement aux sucres hydrolysés pour éviter toute cause d'erreur*, on peut très facilement arriver à pratiquer vingt dosages en trois heures, un temps à peu près égal étant nécessaire pour la préparation et l'hydrolyse des solutions. Donc en une journée il est facile d'analyser dix pains d'épices ou pâtes, le reste du temps étant utilisé aux manipulations complémentaires et aux calculs.

4° *Prises d'essais pour les dosages des sucres réducteurs et du saccharose.*

a) *Les sucres réducteurs (Sr)* sont dosés sur 5 cm³ de la liqueur primitive déféquée, ce qui correspond juste à 100 mg. de pain d'épices ou de pâte. Le nombre de centimètres cubes de solution de permanganate 0,1 N utilisés donne aussitôt, en se reportant au tableau *Sucre interverti* de la page 54, le pourcentage de sucres réducteurs, exprimés en sucre interverti, du pain d'épices.

b) *Les sucres totaux après hydrolyse (St)* sont dosés sur 10 cm³ (1), qui correspondent eux aussi à 100 mg. de prise d'essai. Le tableau précédemment mentionné donne la valeur du pourcentage des sucres totaux, exprimés en sucre interverti, du produit.

c) *Il reste à calculer le saccharose* : celui-ci se déduit aisément de la formule :

$$(St - Sr) \times 0,95$$

Il nous a paru cependant plus pratique d'établir un tableau (voir page 56) évitant cette multiplication, le seul calcul à effectuer étant de retrancher le taux des sucres réducteurs de celui des sucres totaux.

Ainsi les résultats sont obtenus en se reportant simplement à deux

(1) Nous avons pris une quantité de liquide double du premier dosage (car il y a eu dilution au demi lors de l'intervention) afin d'avoir chaque fois sensiblement la même concentration en sucres dans le milieu réactionnel.

SUCRE INTERVERTI

Cm ^s de perman- ganate N/10	Sucre inter- verti en mg.	Cm ^s de perman- ganate N/10	Sucre inter- verti en mg.	Cm ^s de perman- ganate N/10	Sucre inter- verti en mg.	Cm ^s de perman- ganate N/10	Sucre inter- verti en mg.	Cm ^s de perman- ganate N/10	Sucre inter- verti en mg.
3,0	9,2	8,0	25,5	13,0	42,8	18,0	61,2	23,0	80,6
,1	9,5	,1	25,9	,1	43,1	,1	61,6	,1	81,0
,2	9,8	,2	26,2	,2	43,5	,2	62,0	,2	81,4
,2	10,2	,3	26,5	,3	43,9	,3	62,3	,3	81,8
,4	10,5	,4	26,8	,4	44,3	,4	62,6	,4	82,2
,5	10,8	,5	27,2	,5	44,7	,5	63,0	,5	82,6
,6	11,2	,6	27,5	,6	45,0	,6	63,4	,6	83,0
,7	11,5	,7	27,9	,7	45,4	,7	63,8	,7	83,4
,8	11,8	,8	28,2	,8	45,7	,8	64,2	,8	83,8
,9	12,1	,9	28,5	,9	46,0	,9	64,6	,9	84,2
4,0	12,4	9,0	28,8	14,0	46,4	19,0	64,9	24,0	84,6
,1	12,8	,1	29,2	,1	46,7	,1	65,3	,1	85,0
,2	13,1	,2	29,5	,2	47,1	,2	65,7	,2	85,4
,3	13,4	,3	29,9	,3	47,4	,3	66,0	,3	85,8
,4	13,7	,4	30,2	,4	47,8	,4	66,5	,4	86,2
,5	14,0	,5	30,6	,5	48,2	,5	66,9	,5	86,6
,6	14,3	,6	31,0	,6	48,6	,6	67,2	,6	87,0
,7	14,7	,7	31,3	,7	49,0	,7	67,6	,7	87,4
,8	15,0	,8	31,6	,8	49,4	,8	68,0	,8	87,7
,9	15,3	,9	32,0	,9	49,7	,9	68,4	,9	88,1
5,0	15,6	10,0	32,3	15,0	50,0	20,0	68,8	25,0	88,5
,1	16,0	,1	32,6	,1	50,4	,1	69,2	,1	89,1
,2	16,3	,2	33,0	,2	50,8	,2	69,4	,2	89,5
,3	16,6	,3	33,3	,3	51,1	,3	69,9	,3	89,9
,4	16,9	,4	33,6	,4	51,5	,4	70,3	,4	90,3
,5	17,2	,5	34,0	,5	51,9	,5	70,7	,5	90,7
,6	17,5	,6	34,4	,6	52,2	,6	71,1	,6	91,1
,7	17,9	,7	34,8	,7	52,6	,7	71,5	,7	91,5
,8	18,2	,8	35,1	,8	53,0	,8	71,9	,8	91,9
,9	18,5	,9	35,4	,9	53,3	,9	72,3	,9	92,4
6,0	18,9	11,0	35,8	16,0	53,7	21,0	72,7	26,0	92,8
,1	19,2	,1	36,1	,1	54,0	,1	73,0	,1	93,2
,2	19,5	,2	36,5	,2	54,4	,2	73,4	,2	93,6
,3	19,9	,3	36,9	,3	54,8	,3	73,9	,3	94,0
,4	20,2	,4	37,2	,4	55,2	,4	74,4	,4	94,4
,5	20,5	,5	37,5	,5	55,6	,5	74,8	,5	94,8
,6	20,8	,6	37,9	,6	56,0	,6	75,1	,6	95,3
,7	21,1	,7	38,2	,7	56,3	,7	75,5	,7	95,7
,8	21,5	,8	38,6	,8	56,6	,8	75,9	,8	96,1
,9	21,8	,9	38,9	,9	57,0	,9	76,3	,9	96,5
7,0	22,1	12,0	39,2	17,0	57,4	22,0	76,6	27,0	96,9
,1	22,5	,1	39,6	,1	57,7	,1	77,0	,1	97,2
,2	22,9	,2	40,0	,2	58,1	,2	77,4	,2	97,8
,3	23,2	,3	40,3	,3	58,4	,3	77,8	,3	98,1
,4	23,5	,4	40,6	,4	58,8	,4	78,2	,4	98,6
,5	23,8	,5	41,0	,5	59,2	,5	78,6	,5	99,0
,6	24,1	,6	41,3	,6	59,6	,6	79,0	,6	99,4
,7	24,5	,7	41,7	,7	60,0	,7	79,4	,7	99,8
,8	24,9	,8	42,1	,8	60,4	,8	79,8	,8	100,2
,9	25,2	,9	42,5	,9	60,8	,9	80,2	,9	100,6

GLUCOSE

Cm ³ de perman- ganate N/10	Glucose en mg.	Cm ³ de perman- ganate N/10	Glucose en mg.	Cm ³ de perman- ganate N/10	Glucose en mg.	Cm ³ de perman- ganate N/10	Glucose en mg..	Cm ³ de perman- ganate N/10	Glucose en mg.
3,0	9,3	8,0	25,7	13,0	42,9	18,0	61,0	23,0	80,1
,1	9,6	,1	26,0	,1	43,2	,1	61,4	,1	80,5
,2	10,0	,2	26,4	,2	43,6	,2	61,8	,2	80,9
,3	10,3	,3	26,7	,3	44,0	,3	62,1	,3	81,3
,4	10,6	,4	27,0	,4	44,4	,4	62,5	,4	81,6
,5	11,0	,5	27,4	,5	44,7	,5	62,9	,5	82,0
,6	11,3	,6	27,7	,6	45,0	,6	63,2	,6	82,4
,7	11,6	,7	28,0	,7	45,4	,7	63,6	,7	82,8
,8	11,9	,8	28,4	,8	45,7	,8	64,0	,8	83,2
,9	12,2	,9	28,7	,9	46,0	,9	64,3	,9	83,6
4,0	12,5	9,0	29,0	14,0	46,4	19,0	64,7	24,0	84,0
,1	12,9	,1	29,4	,1	46,8	,1	65,1	,1	84,5
,2	13,2	,2	29,7	,2	47,2	,2	65,5	,2	84,9
,3	13,5	,3	30,0	,3	47,5	,3	65,8	,3	85,3
,4	13,8	,4	30,4	,4	47,9	,4	66,2	,4	85,6
,5	14,1	,5	30,7	,5	48,2	,5	66,6	,5	86,1
,6	14,5	,6	31,0	,6	48,6	,6	67,0	,6	86,5
,7	14,8	,7	31,4	,7	49,0	,7	67,3	,7	86,9
,8	15,1	,8	31,7	,8	49,3	,8	67,7	,8	87,3
,9	15,5	,9	32,0	,9	49,7	,9	68,1	,9	87,7
5,0	15,8	10,0	32,4	15,0	50,0	20,0	68,5	25,0	88,1
,1	16,1	,1	32,8	,1	50,4	,1	68,9	,1	88,5
,2	16,4	,2	33,1	,2	50,7	,2	69,2	,2	88,9
,3	16,7	,3	33,5	,3	51,1	,3	69,6	,3	89,3
,4	17,1	,4	33,8	,4	51,5	,4	70,0	,4	89,7
,5	17,5	,5	34,1	,5	51,9	,5	70,4	,5	90,2
,6	17,7	,6	34,5	,6	52,2	,6	70,8	,6	90,5
,7	18,0	,7	34,9	,7	52,6	,7	71,1	,7	90,9
,8	18,3	,8	35,2	,8	53,0	,8	71,5	,8	91,3
,9	18,7	,9	35,6	,9	53,3	,9	71,9	,9	91,7
6,0	19,0	11,0	36,0	16,0	53,7	21,0	72,3	26,0	92,1
,1	19,3	,1	36,3	,1	54,0	,1	72,7	,1	92,5
,2	19,7	,2	36,6	,2	54,4	,2	73,1	,2	92,9
,3	20,0	,3	37,0	,3	54,8	,3	73,5	,3	93,3
,4	20,3	,4	37,3	,4	55,1	,4	73,9	,4	93,7
,5	20,7	,5	37,7	,5	55,5	,5	74,3	,5	94,1
,6	21,0	,6	38,0	,6	55,9	,6	74,7	,6	94,5
,7	21,3	,7	38,3	,7	56,2	,7	75,1	,7	94,9
,8	21,7	,8	38,7	,8	56,6	,8	75,5	,8	95,4
,9	22,0	,9	39,0	,9	57,0	,9	75,8	,9	95,8
7,0	22,3	12,0	39,3	17,0	57,3	22,0	76,2	27,0	96,1
,1	22,7	,1	39,7	,1	57,7	,1	76,6	,1	96,5
,2	23,0	,2	40,0	,2	58,0	,2	77,0	,2	96,9
,3	23,3	,3	40,4	,3	58,4	,3	77,4	,3	97,3
,4	23,7	,4	40,8	,4	58,8	,4	77,8	,4	97,8
,5	24,0	,5	41,1	,5	59,1	,5	78,2	,5	98,2
,6	24,3	,6	41,5	,6	59,5	,6	78,5	,6	98,5
,7	24,7	,7	41,8	,7	59,9	,7	78,9	,7	99,0
,8	25,0	,8	42,1	,8	60,2	,8	79,3	,8	99,4
,9	25,3	,9	42,5	,9	60,6	,9	79,6	,9	99,7

TABLEAU DE RÉDUCTION
DU SUCRE INTERVERTI EN SACCHAROSE
(Coefficient 0,95)

Sucre interverti	Saccharose	Sucre interverti	Saccharose	Sucre interverti	Saccharose	Sucre interverti	Saccharose	Sucre interverti	Saccharose
1	0,95	22	20,9	43	40,85	64	60,8	85	80,75
2	1,9	23	21,85	44	41,8	65	61,75	86	81,7
3	2,85	24	22,8	45	42,75	66	62,7	87	82,65
4	3,8	25	23,75	46	43,7	67	63,65	88	83,6
5	4,75	26	24,7	47	44,65	68	64,6	89	84,55
6	5,7	27	25,65	48	45,6	69	65,55	90	85,5
7	6,65	28	26,6	49	46,55	70	66,5	91	86,45
8	7,6	29	27,55	50	47,5	71	67,45	92	87,4
9	8,55	30	28,5	51	48,45	72	68,4	93	88,35
10	9,5	31	29,45	52	49,4	73	69,35	94	89,3
11	10,45	32	30,4	53	50,35	74	70,3	95	90,25
12	11,4	33	31,35	54	51,3	75	71,25	96	91,2
13	12,35	34	32,3	55	52,25	76	72,2	97	92,15
14	13,3	35	33,25	56	53,2	77	73,15	98	93,1
15	14,25	36	34,2	57	54,15	78	74,1	99	94,05
16	15,2	37	35,15	58	55,1	79	75,05	100	95,0
17	16,15	38	36,1	59	56,05	80	76,0	101	95,95
18	17,1	39	37,05	60	57,0	81	76,95	102	96,9
19	18,05	40	38,0	61	57,95	82	77,9	103	97,85
20	19,0	41	38,95	62	58,9	83	78,85	104	98,8
21	19,95	42	39,9	63	58,85	84	79,8	105	99,75

TABLEAU DE RÉDUCTION DU GLUCOSE EN AMIDON
(Coefficient 0,9)

Glucose	Amidon	Glucose	Amidon	Glucose	Amidon	Glucose	Amidon	Glucose	Amidon
1	0,9	23	20,7	45	40,5	67	60,3	89	80,1
2	1,8	24	21,6	46	41,4	68	61,2	90	81,0
3	2,7	25	22,5	47	42,3	69	62,1	91	81,9
4	3,6	26	23,4	48	43,2	70	63,0	92	82,8
5	4,5	27	24,3	49	44,1	71	63,9	93	83,7
6	5,4	28	25,2	50	45,0	72	64,8	94	84,6
7	6,3	29	26,1	51	45,9	73	65,7	95	85,5
8	7,2	30	27,0	52	46,8	74	66,6	96	86,4
9	8,1	31	27,9	53	47,7	75	67,5	97	87,3
10	9,0	32	28,8	54	48,6	76	68,4	98	88,2
11	9,9	33	29,7	55	49,5	77	69,3	99	89,1
12	10,8	34	30,6	56	50,4	78	70,2	100	90,0
13	11,7	35	31,5	57	51,3	79	71,1	101	90,9
14	12,6	36	32,4	58	52,2	80	72,0	102	91,8
15	13,5	37	33,3	59	53,1	81	72,9	103	92,7
16	14,4	38	34,2	60	54,0	82	73,8	104	93,6
17	15,3	39	35,1	61	54,9	83	74,7	105	94,5
18	16,2	40	36,0	62	55,8	84	75,6	106	95,4
19	17,1	41	36,9	63	56,7	85	76,5	107	96,3
20	18,0	42	37,8	64	57,6	86	77,4	108	97,2
21	18,9	43	38,7	65	58,5	87	78,3	109	98,1
22	19,8	44	39,6	66	59,4	88	79,2	110	99,0

tableaux et en effectuant une soustraction, d'où rapidité très accrue des calculs (1).

Il reste alors à ajouter le taux de saccharose à celui du sucre interverti trouvé pour obtenir ce que nous appelons le **sucre total du pain d'épices**, par opposition aux **sucres totaux exprimés en sucre interverti**, qui ne sont qu'un artifice intermédiaire de calcul. C'est ce *sucre total global* du pain d'épices qui nous intéresse au point de vue des fabrications. Il convient toujours de le rapporter en outre au produit desséché lorsqu'il s'agit d'expériences de rendement.

5° *Recherche de la nature et des proportions des constituants des « Sucres réducteurs »*. — Si, dans la pratique courante du contrôle des fabrications, les déterminations ci-dessus sont suffisantes, il n'en est plus de même lorsqu'on désire élucider la nature des produits sucrés ayant servi à confectionner un pain d'épices (miel, sucre interverti, mélasse ou glucose). Il faut à cet effet déterminer les proportions relatives de glucose et de lévulose. Pour ceci on utilise leur pouvoir rotatoire en opérant de la façon suivante :

On prélève 10 grammes de mie de pain d'épices, découpée en petits cubes comme il est dit au chapitre *Prises d'essais*, qu'on introduit dans un ballon jaugé de 100 cm³ ; on ajoute 12 cm³ d'eau distillée et opère comme il a déjà été dit plus haut : on agite en position verticale pendant 5 minutes ; on ajoute 60 cm³ d'eau distillée, dix gouttes de solution de tanin, 1 cm³ de solution de ferrocyanure, 1 cm³ de solution de sel de zinc et complète à 100 cm³, puis agite 10 minutes ; on filtre. On examine le filtrat au polarimètre, en tube de deux décimètres, et note la déviation observée **D** en degré d'arc (et centièmes) (2), ainsi que la température de la solution dans le tube polarimétrique (celle-ci doit être comprise entre + 15 et + 20° C.), soit **t**.

On calcule alors les proportions des divers sucres réducteurs d'après les formules suivantes (3) :

$$\text{Lévulose, en g. p. 100} = \frac{126,35 \times \text{St} - 26,35 \times \text{Sr} - 1000 \text{ D.}}{313 - t}$$

$$\text{Glucose, en g. p. 100} = \text{Sr} - \text{lévulose}$$

Remarquons que dans ces formules il n'est pas tenu compte du pouvoir rotatoire des légères quantités de maltose provenant de la désintégration des matières amylacées, celles-ci étant en proportions trop minimes

(1) Dans le cas de produits liquides (sucre interverti, miel...) on pèse initialement environ 4 g. au milligramme près et rapporte finalement les résultats à 100.

(2) Si le polarimètre n'indique que les degrés saccharimétriques, on transforme ceux-ci en degrés d'arc en multipliant le chiffre trouvé par le coefficient 0,2167.

(3) Celles-ci ont été obtenues par simplification et réduction du système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \text{Sr} &= \text{Glucose} + \text{Lévulose} \\ \text{D} &= \frac{a. l. \text{ Glucose}}{100} + \frac{a'. l. \text{ Lévulose}}{100} + \frac{a''. l. \text{ Saccharose}}{100} \end{aligned}$$

où *Glucose*, *Lévulose* et *Saccharose*, *a*, *a'* et *a''* représentent les pourcentages de glucose, de lévulose et de saccharose et leurs pouvoirs rotatoires respectifs, *l* étant la longueur du tube polarimétrique.

pour influencer, par leur différence de pouvoir rotatoire par rapport au glucose, sur les résultats que nous avons à calculer.

De ces déterminations on peut déduire la nature et, tout au moins approximativement, les proportions des constituants sucrés ajoutés dans le pain d'épices. On admettra, *en première approximation* (1), que le miel ou le sucre interverti renferment des proportions équimoléculaires de glucose et de lévulose. Donc, *si les taux des deux sucres trouvés sont sensiblement identiques, on peut conclure que le pain d'épices a été fait au miel ou au sucre interverti*. S'ils sont nettement différents, le glucose étant alors toujours en excès ou constituant la quasi totalité des sucres réducteurs, on calculera le taux des divers composants industriels possibles selon les formules suivantes :

Sucre interverti théorique (ou miel), en g. p. 100 = $Sr - 2 \times \text{lévulose}$.

Glucose massé théorique, en g. p. 100 = $Sr - \text{Sucre interverti}$.

On peut donc facilement déterminer la nature des sucres ayant servi à une fabrication. Nous avons vérifié cette méthode plusieurs fois sur des échantillons fabriqués sous notre contrôle ou dont nous étions sûrs.

Seul un point restait à éclaircir : *peut-on déceler si le pain d'épices a été fait uniquement au miel ou s'il lui a été ajouté du sucre interverti ?* Nous avons vu dans le chapitre *Étude particulière des matières premières* qu'il était assez facile de distinguer ces deux produits en nature par le taux de leurs matières azotées, leur pH, la réaction de LEY et celle de FIEHE (identification de l'hydroxy-méthylfurfural). Ici la question est toute autre pour un produit aussi complexe. Nous avons essayé la réaction de LEY sur quelques pains d'épices : les résultats étaient peu nets et incertains. Quant à la réaction de FIEHE, nous l'avons pratiqué sur toute une série de pains d'épices actuels : elle a toujours été positive, ces produits étant fabriqués avec du sucre interverti en tout ou partie des matières sucrantes. Sur les pains d'épices au miel d'avant 1940, la réaction a été également positive, ce qui semblerait indiquer qu'il avait été ajouté du sucre interverti lors de leur confection. *Nous avons voulu vérifier avec certitude si un pain d'épices au pur miel donnait une réaction positive ou négative* : à cet effet, nous avons procédé, en laboratoire, à la confection de deux pains : l'un au miel de Guinée pur, l'autre au miel de Guinée additionné de 10 p. 100 de saccharose. Nous avons vérifié au préalable que le miel employé donnait bien une réaction de FIEHE négative. Les pains ainsi réalisés nous ont donné les résultats suivants : le pain au pur miel, cuit à point, a donné une réaction négative sur la mie comme sur la croûte, tandis que celui au miel-saccharose a donné une réaction douteuse pour sa mie et nettement positive pour sa croûte qui était très cuite. *On peut donc estimer que si la réaction de FIEHE pratiquée sur le pain d'épices est négative, c'est qu'il a bien été confectionné au miel pur (ou au glucose massé, qui donne une réaction négative confirmée par la déviation polarimétrique) ; si au contraire la réaction est positive, on ne peut conclure avec certitude qu'il a été ajouté du sucre interverti puisque le saccharose, au*

(1) Les moyens de calcul que nous donnons ici ne sont pas rigoureusement exacts comme doit l'être le résultat d'un dosage, mais ils permettent de dépister immédiatement une faute grossière.

cours de la cuisson, peut donner de l'hydroxy-méthylfurfural qui trouble les résultats (1).

6° *Dosage de l'amidon.* — Le dosage de l'amidon dans le pain d'épices n'a qu'un intérêt très relatif, le taux de cette matière pouvant être déterminé par différence entre les glucides assimilables calculés et le sucre total (sur produit tel quel) dosé comme il est dit ci-dessus.

Nous avons cependant pratiqué quelques dosages d'amidon dans le pain d'épices en opérant de la manière suivante :

4 g. de pain d'épices, exactement pesés au milligramme près, sont introduits dans une fiole conique bouchée à l'émeri et traités par agitation pendant 10 minutes avec 100 cm³ d'eau froide. Le tout est jeté sur un filtre plissé. Le résidu est lavé trois fois par 30 cm³ d'eau distillée froide, ajoutée par petites fractions, afin de bien éliminer tous les sucres, puis par 20 cm³ d'alcool et enfin par 20 cm³ d'éther. Après dessiccation partielle, on perce le filtre et entraîne dans un ballon de 200 cm³, par un jet de pissette, le résidu restant sur le filtre. On complète le volume à 50 cm³ environ avec de l'eau distillée et ajoute 1 cm³ d'acide sulfurique pur. On adapte au ballon un long tube réfrigérant de 1 m. 20 environ et d'assez gros diamètre ; on porte au bain de chlorure de calcium réglé à 112° et maintient l'ébullition 4 heures. Après refroidissement on transvase dans un ballon jaugé de 200 cm³, rince avec deux fois 20 cm³ d'eau, puis neutralise en présence de phénolphtaléine par la soude au demi (même solution que pour le dosage des protides). On défèque au ferrocyanure de zinc, complète à 200 cm³ et filtre. On dose les sucres réducteurs (glucose) provenant de l'hydrolyse des matières amylacées en opérant sur 5 cm³ de filtrat. Le nombre de centimètres cubes de permanganate de potassium 0,1 N employés donne aussitôt le taux de glucose p. 100 (voir tableau page 55) que l'on convertit en amidon en multipliant le chiffre trouvé par 0,9 ou plus simplement en se reportant au deuxième tableau de la page 56.

Remarquons que nous avons effectué l'élimination initiale des sucres du pain d'épices avant d'hydrolyser l'amidon car, sans cette précaution, on obtient des résultats fantaisistes, toujours trop faibles ; ceci est à attribuer à la destruction plus ou moins poussée du lévulose du sucre interverti par l'acide sulfurique dans les conditions ci-dessus de température et de concentration.

Avec la méthode que nous avons mise au point les chiffres obtenus sont très satisfaisants, l'indosé des glucides assimilables ne dépassant jamais 1,2 p. 100 du pain d'épices.

Nos résultats sont exposés au chapitre *Résultats analytiques comparés*, page 86.

ÉTUDE DE LA « FERMENTATION PAIN D'ÉPICIÈRE »

Dès le début de nos recherches nous avons été frappé par l'intérêt que pourrait présenter l'étude de ce que les fabricants appellent *la fer-*

(1) Cependant il convient de rappeler que le saccharose ne doit pas entrer en nature dans la confection des pains d'épices français. Néanmoins il peut être introduit accessoirement dans la pâte si on ajoute à celle-ci, comme cela a souvent lieu dans les spécialités fines, des fruits confits découpés en petits cubes.

mentation pain d'épicière, qui consiste à laisser vieillir (*pourrir*, comme disent certains) les pâtes-mères. En effet, il a été signalé depuis longtemps dans les farines, outre la présence de bactéries et de moisissures variées, celle de levures, tel le *Saccharomyces glutini*. On pouvait donc penser que ces divers éléments figurés étrangers étaient susceptibles d'avoir une action sur les pâtes ; dans ce cas, il fallait s'attendre à une diminution du taux des sucres pendant le vieillissement ce qui aurait pu expliquer, au moins en partie, la perte observée au cours de la fabrication.

Dans ce but, nous avons d'abord tenté d'accélérer la *fermentation supposée* des pâtes en plaçant celles-ci dans une étuve à 37°, pendant 7 jours. Voici les résultats de nos essais :

		Pâte initiale	Pâte après 7 jours d'étuve
Humidité	en g. p. 100	20,7	19,8
Sucres réducteurs	— —	33,6	33,2
Saccharose	— —	0,8	0,8
Sucre total	sur produit tel quel	34,4	34,0
	sur produit sec	43,4	42,5
Acidité	— —	98	147

Ceux-ci n'étant guère concluants, la variation des sucres étant minime et aucune fermentation pratique ne paraissant se développer, nous avons préféré étudier les variations éventuelles de la composition des pâtes conservées dans les conditions mêmes de l'industrie, c'est-à-dire en local frais à 15-18°, en fonction de la durée de conservation, ceci *sur une échelle de temps assez étendue (six mois)*. Nous nous sommes procuré chez des fabricants dijonnais des échantillons suffisants (3,5 Kg. environ chacun) de diverses pâtes mères et les avons conservé dans de grandes capsules en tôle émaillée en pratiquant nos prélèvements analytiques au cœur même de la masse afin d'éviter l'influence des phénomènes de dessiccation et d'oxydation à l'air. Nous avons pratiqué des dosages tous les 15 jours. Les résultats en sont donnés pages 61 et 62.

On voit que l'humidité du cœur de la masse pâteuse n'a sensiblement pas varié au cours des six mois, les légères fluctuations enregistrées par nos analyses étant d'ailleurs dues à la faiblesse de nos échantillons par rapport aux pâtes qui se stockent industriellement par centaines de kilogs et dont l'humidité centrale ne varie pas.

La surface externe, par contre, s'est naturellement desséchée et a blanchi ; elle est devenue très dure et cassante dans le cas des trois dernières pâtes, granuleuse et sèche dans le cas de la seconde, et a conservé sa souplesse et son onctuosité dans le cas de la pâte au blé et au sucre interverti. La perte de poids de 3 kg. 500 de pâte a été d'environ 140 à 160 g. au cours des 6 mois ; elle correspond à la dessiccation presque exclusive des surfaces externes dont l'humidité a diminué de 20 p. 100 à 12 p. 100 environ.

Le taux des sucres n'a rigoureusement pas varié au cours de la maturation des pâtes : *il n'y a donc eu aucune fermentation (comme nous l'a d'ailleurs révélé l'examen microscopique), mais seulement une évolution maturative, qui se traduit par des phénomènes physico-chimiques de confisage de la pâte et par un léger accroissement de l'acidité de celle-ci*, mais dans des proportions sensiblement égales à celui qu'elle aurait subi en nature seule, plutôt même un peu plus faible.

Pâte mère à	Humidité	Sucres réduc- teurs	Saccha- rose	Sucre total		Acidité
				sur pr. tel quel	sur pr. sec	
<i>Farine de blé et sucre interverti :</i>						
11 décembre	21,0	22,3	11,5	33,8	42,8	98
24 décembre	20,9	22,6	11,3	33,9	42,8	98
11 janv. (1 mois) ..	21,0	22,6	11,3	33,9	42,8	110
26 janvier	21,0	22,3	11,7	34,0	43,0	110
11 fév. (2 mois)...	20,9	22,0	12,1	34,1	43,1	110
26 février	20,9	22,3	11,5	33,8	42,7	122
11 mars (3 mois) ..	21,0	22,3	11,6	33,9	42,8	134
26 mars	21,0	22,6	11,2	33,8	42,8	147
11 avril (4 mois) ..	20,9	22,3	11,3	33,6	42,5	159
26 avril	21,0	22,3	11,5	33,8	42,8	159
11 mai (5 mois)...	21,0	22,6	11,3	33,9	42,8	183
26 mai	20,9	22,3	11,7	34,0	43,0	183
11 juin (6 mois) ..	20,8	22,3	11,6	33,9	42,8	183
<i>Farine de blé et glucose massé :</i>						
11 décembre	20,2	23,8	9,3	33,1	41,5	122
24 décembre	20,3	23,8	9,0	32,8	41,4	134
11 janv. (1 mois) ..	20,2	24,1	9,0	33,1	41,5	134
26 janvier	20,2	23,8	9,3	33,1	41,5	134
11 fév. (2 mois)...	20,2	23,8	9,0	32,8	41,4	147
26 février	20,1	24,1	9,0	33,1	41,4	159
11 mars (3 mois) ..	19,5	24,1	9,2	33,3	41,4	159
26 mars	20,0	23,8	9,2	33,0	41,2	159
11 avril (4 mois) ..	20,0	23,8	9,4	33,2	41,5	183
26 avril	19,9	24,1	9,2	33,3	41,6	183
11 mai (5 mois) ..	19,8	24,1	8,9	33,0	41,1	196
26 mai	19,8	24,1	9,3	33,4	41,6	196
11 juin (6 mois) ..	19,6	24,5	9,0	33,5	41,6	196
<i>Farine de seigle et sucre interverti :</i>						
11 novembre	21,4	34,8	2,3	37,1	47,2	122
11 décembre	21,3	35,1	2,0	37,1	47,1	134
24 déc. (1 mois) ..	21,3	34,4	2,6	37,0	47,1	147
11 janvier	21,4	34,8	2,3	37,1	47,2	159
26 janv. (2 mois) ..	21,4	34,8	2,3	37,1	47,2	171
11 février	21,2	34,8	2,0	36,8	46,6	183
26 fév. (3 mois) ..	21,4	35,1	2,0	37,1	47,2	183
11 mars	20,6	35,1	2,4	37,5	47,2	196
26 mars (4 mois) ..	19,5	35,8	2,3	38,1	47,3	196
11 avril	21,3	35,1	2,0	37,1	47,1	208
26 avril (5 mois) ..	21,2	34,8	2,3	37,1	47,2	208
11 mai	21,2	35,1	2,0	37,1	47,2	220
26 mai (6 mois) ..	20,7	35,1	2,4	37,5	47,2	220
<i>Farine de seigle et glucose massé :</i>						
26 novembre	21,6	32,3	2,7	35,0	44,7	134
11 décembre	21,6	32,6	2,4	35,0	44,7	147
24 déc. (1 mois) ..	21,5	32,3	2,4	34,7	44,2	159
11 janvier	21,6	32,3	2,7	35,0	44,7	183
26 janv. (2 mois) ..	21,6	33,0	2,0	35,0	44,7	183
11 février	21,6	32,3	2,7	35,0	44,7	196

Pâte mère à	Humi- dité	Sucres réduc- teurs	Saccha- rose	Sucre total		Acidité
				sur p r. tel quel	sur pr. sec	
<i>Farine de seigle et glucose massé :</i>						
26 fév. (3 mois)...	21,5	32,6	2,4	35,0	44,6	196
11 mars	19,5	33,0	2,8	35,8	44,4	196
26 mars (4 mois)...	21,0	32,6	2,6	35,2	44,5	220
11 avril	21,5	32,6	2,4	35,0	44,6	232
26 avril (5 mois) ..	21,6	32,3	2,7	35,0	44,7	245
11 mai	21,5	32,6	2,4	35,0	44,7	257
26 mai (6 mois)...	20,6	32,3	2,0	35,3	44,4	257
<i>Mixte blé-seigle et inverti-massé :</i>						
11 décembre	20,8	31,6	3,6	35,2	44,4	110
24 décembre	20,8	32,3	2,7	35,0	44,2	122
11 janv. (1 mois)...	20,7	32,0	3,0	35,0	44,1	122
26 janvier	20,7	32,0	3,3	35,3	44,5	134
11 févr. (2 mois)...	20,8	32,0	3,0	35,0	44,2	134
26 février	20,7	32,3	2,7	35,0	44,1	134
11 mars (3 mois)...	20,6	32,0	3,3	35,3	44,4	147
26 mars	20,7	32,0	3,3	35,3	44,5	159
11 avril (4 mois) ..	20,0	32,3	3,0	35,3	44,2	159
26 avril	20,7	32,3	2,7	35,0	44,1	159
11 mai (5 mois) ...	20,6	32,3	3,0	35,3	44,4	171
26 mai	20,6	32,0	3,3	35,3	44,4	171
11 juin (6 mois) ..	20,2	32,6	2,9	35,5	44,5	171

Remarquons que nous avons, sur la fin de nos expériences, déterminé les acidités sur la croûte externe de dessiccation de la pâte et au centre de la masse : les résultats étaient sensiblement identiques.

Le vieillissement des pâtes-mères ne correspond donc pas à une évolution chimique (à l'exception d'une légère acidification), mais plutôt à des processus d'évolution physico-chimique de certains de ses constituants, étude délicate que nous n'avons pu entreprendre.

ÉTUDE DE LA VARIATION DES SUCRES AU COURS DE LA CUISSON

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises qu'il y avait perte de sucres au cours de la fabrication du pain d'épices, c'est-à-dire qu'on ne retrouvait pas dans le produit fini la quantité de sucres mise en œuvre. Cette perte devait logiquement être imputée à la cuisson puisque nous venons de montrer qu'il n'y a pas de fermentation pain d'épicière.

La première observation nous avait, en effet, donné les chiffres suivants :

	Farine	Sucre inverti	Pâte	Pain d'épices (mie)
Humidité, en g. p. 100	15,3	25,9	20,7	18,2
Sucres réducteurs	0,3	71,1	32,6	31,3
Saccharose	2,0	1,8	1,8	1,9
Sucre total {	sur produit tel quel ...	72,9	34,4	33,2
	sur produit sec	2,7	43,3	40,5

Pour étudier l'influence de la cuisson, nous avons dirigé nos recherches en commençant par l'analyse des diverses croûtes que nous avons jusqu'alors négligées dans nos analyses courantes. Dans une expérience pratiquée sur un *pavé de santé de Dijon* de 6 Kg., dont la cuisson avait duré environ 1 heure 45 à 170°, nous avons obtenu les résultats suivants, les analyses ayant été faites sur le pavé dès sa sortie du four :

	Pâte	Mie centrale	Mie demi-centrale	Mie ext. près de la croûte supérieure	Mie totale
Humidité	22,8	20,0	19,9	16,0	19,0
Sucres réducteurs	28,2	28,2	26,9	26,5	27,3
Saccharose	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Sucre total {	sur pr. tel quel.	30,1	28,8	28,4	29,2
	sur pr. sec	39,0	37,7	33,8	36,0

	Croûte inférieure	Croûte latérale	Croûte supérieure
Humidité	16,4	11,4	14,4
Sucres réducteurs	25,9	28,2	24,5
Saccharose	3,1	0,6	3,5
Sucre total {	sur produit tel quel	29,0	28,8
	sur produit sec	34,6	32,5

Ces chiffres extrêmement intéressants nous montrent qu'il y a une disparition progressive des sucres de la mie centrale à la croûte supérieure.

Pour les pains d'épices d'autres types de fabrication, nous avons trouvé les chiffres suivants, que nous donnons parmi toute une série du même genre obtenus au cours de nos recherches :

	ANALYSES					
	1			2		
	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
<i>Type Couque commerciale courante :</i>						
Humidité	17,3	15,2	13,6	20,2	16,3	14,2
Sucres réducteurs	40,3	38,2	36,9	35,4	30,6	31,0
Saccharose	6,7	5,0	5,6	7,3	7,0	6,2
Sucre total {	sur pr. tel quel.	47,0	43,2	42,5	37,6	37,2
	sur pr. sec.....	56,8	50,9	48,9	53,1	44,9
<i>Type demi-couque :</i>						
Humidité	21,9	18,7	17,4	18,8	15,5	14,0
Sucres réducteurs	33,0	28,8	27,2	34,0	35,8	33,3
Saccharose	3,7	4,0	4,6	3,7	2,9	2,7
Sucre total {	sur pr. tel quel.	36,7	32,8	31,8	37,7	38,7
	sur pr. sec.....	46,9	40,3	38,5	46,4	45,8

	ANALYSES					
	1			2		
	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
<i>Type Dijon ordinaire (1) :</i>						
Humidité	17,0	7,4	8,9	16,9	9,0	7,7
Sucres réducteurs	30,2	28,5	27,2	31,3	28,5	28,8
Saccharose	1,7	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7
Sucre total { sur pr. tel quel.	31,9	29,9	28,8	32,9	30,1	30,5
{ sur pr. sec.....	38,4	32,3	31,6	39,5	33,1	33,0
	3			4 (au miel)		
Humidité	15,1	13,6	13,9	16,2	14,6	14,3
Sucres réducteurs	32,3	29,5	30,6	29,9	27,5	27,9
Saccharose	2,4	2,6	2,3	0,3	0,4	0,6
Sucre total { sur pr. tel quel.	34,7	32,3	32,9	30,2	27,9	28,5
{ sur pr. sec.....	40,8	36,7	38,2	36,0	32,6	33,2

Il est donc établi que la cuisson du pain d'épices provoque une disparition de sucres certaine, non négligeable, qui est accentuée au maximum dans les croûtes.

De prime abord, on pourrait penser que cette perte en sucres correspond à une caramélisation partielle de la surface externe, se traduisant par une coloration plus vive des croûtes ; il pourrait également s'agir d'une transformation en anhydrides d'oses, tels que glucosane ou fructosane.

Or, nous avons eu l'occasion d'évaluer la nature des pertes en poids constatées en cours de cuisson lors de plusieurs expériences de rendement rigoureusement contrôlées dont voici les résultats :

Perte en poids total	5 à 8 p. 100
Perte en eau (de la pâte au pain d'épices entier, sans resuage). à ces chiffres il convient d'ajouter une :	2 à 5 p. 100
Perte en anhydride carbonique, provenant du bicarbonate de soude employé comme substance de levée, qui se chiffre à environ (2)	0,5 p. 100

On voit donc qu'il existe une perte de fabrication de 2,5 à 3 p. 100, qui ne peut être expliquée que par une disparition de matière autre que de l'eau ou de l'anhydride carbonique. Or le manque de sucres se chiffre précisément, dans le pain d'épices entier, entre 2 et 4 p. 100. On peut donc conclure que les quantités disparues à l'analyse ont bien subi, en presque totalité, une dégradation complète en corps volatils s'échappant du produit au cours du chauffage.

Il restait à nous rendre compte de ce qui se passe exactement au cours de la cuisson et quels sont les facteurs ayant une influence sur cette disparition des sucres. A cet effet, nous avons pratiqué toute une série de

(1) Dans les analyses 3 et 4, provenant de la fabrication d'un même industriel, nos résultats pour les croûtes sont inversés par rapport au cas général, la croûte supérieure ayant subi une perte en sucre moins élevée que la croûte inférieure ; ceci, apparemment anormal, s'explique par le fait que chez ce fabricant, la cuisson a lieu dans un four électrique dont la sole est chauffée fortement pendant toute l'opération alors que le toit ne l'est qu'à la fin pour dorer le produit terminé ; or c'est précisément l'inverse de la plupart des autres modes courants de cuisson.

(2) Le taux donné est un chiffre calculé ; le carbonate d'ammoniaque, réservé à certaines fabrications spéciales, n'a pas été utilisé au cours de nos essais.

fabrications et d'essais analytiques que nous présenterons dans l'ordre suivant :

1° Vérification de la non dissimulation analytique des sucres dans le pain d'épices cuit, ce qui confirmera encore, s'il en était besoin, notre supposition ci-dessus de dégradation complète ;

2° Détermination de la température à laquelle se trouvent portées les diverses parties anatomiques du pain d'épices au cours de la cuisson ;

3° Analyses comparées de la pâte de boulangerie et des diverses parties anatomiques du pain obtenu, afin de voir si les mêmes phénomènes qu'en pain d'épicerie se produisent ;

4° Analyses comparées de *biscuits à la caséine du Secours National* et de la pâte ayant servi à les fabriquer ;

5° Fabrications et analyses de pains d'épices à la farine de blé et au sucre interverti avec degrés croissants de sucrage jusqu'au maximum industriellement réalisable ;

6° Fabrications identiques aux précédentes, mais uniquement à la farine de seigle ;

7° Recherche de la nature du sucre sur lequel porte la majeure partie de la perte en matières sucrantes.

1° VÉRIFICATION DE LA NON DISSIMULATION DES SUCRES A L'ANALYSE :

En présence des résultats ci-dessus, nous avons voulu, avant de conclure à une perte réelle des sucres au cours de la cuisson, nous assurer que ceux-ci n'avaient pas contracté de liaisons organiques complexes, avec les protides par exemple, comme il est bien connu qu'il en existe dans certains tourteaux en liaison avec des cénapses lipo-protéïdiques. En effet, GUILLEMET et ses élèves ayant mis en évidence dans le tourteau d'arachide la présence de glucides fixés dans des agrégats complexes, il était donc tentant d'admettre qu'une fraction des sucres réducteurs de la pâte (le saccharose ne semblant pas sensiblement disparaître) avait peut-être contracté une liaison protéïdique, ceci en quantité d'autant plus grande que la température de cuisson était plus forte.

Nous avons donc pratiqué des essais d'extraction des glucides, non plus à l'eau distillée comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre, mais en remplaçant celle-ci par les solutions essayées par GUILLEMET et ses élèves : *carbonate de sodium* à 1 p. 100, *chlorure de sodium* à 6 p. 100 et *acide trichloracétique* à 5 p. 100. Les expériences ont porté sur la mie et la croûte supérieure d'un pavé du genre Dijon ; en voici les résultats quant à la teneur en sucres réducteurs :

	Mie	Croûte supérieure
Extraction à l'eau pure	32,0	30,6
— au carbonate de sodium	32,3	30,6
— au chlorure de sodium	32,0	30,6
— à l'acide trichloracétique	31,3	30,2

On voit donc que la méthode d'extraction à l'eau donne bien la totalité des sucres présents dans la pâte et qu'il n'y a pas lieu d'envisager la disparition de ceux-ci à l'état de complexes organiques. S'il y a diminution du taux des sucres, c'est que celle-ci correspond bien à une perte pure et simple par destruction en cours de cuisson.

2° DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES DE CUISSON DES DIVERSES RÉGIONS DU PAIN D'ÉPICES :

Afin d'éclaircir le problème posé, nous avons jugé indispensable de procéder nous-mêmes à la détermination pratique de la température maximum à laquelle sont portées les diverses parties constitutives du pain d'épices.

En effet, après avoir recherché dans la littérature quelques renseignements à ce sujet, non pour le pain d'épices qui n'a jamais été étudié, mais pour le pain de boulangerie, nous avons trouvé pour ce dernier les renseignements suivants : la température de cuisson de la mie, malgré les indications contradictoires d'assez nombreux auteurs (1) semble bien, comme l'ont démontré les travaux sérieux et minutieux de BALLAND, ne pas dépasser 102-103° pour le pain de munition, 110° pour le « biscuit de guerre non percé » et 115° pour les biscuits de guerre à 36 trous ». Les essais de cet auteur avaient eu lieu à l'aide de thermomètres spéciaux à maxima qui étaient introduits horizontalement dans les pains. ROUSSEL, reprenant les mêmes expériences, mais à l'aide de témoins chimiques, sur des pains commerciaux ordinaires de quatre livres, dits *boulois*, observa pour la mie une température de 101 à 103° et pour la croûte de 125 à 140,5°.

Or, pour la mie du pain d'épices, ce n'est pas de telles températures que celles ci-dessus indiquées qui pourraient expliquer la disparition de sucre observée. Nous avons donc procédé à la détermination des températures atteintes en cours de cuisson par le pain d'épices en ses divers points. Nous n'avons pas employé les thermomètres à maxima, difficiles à se procurer et d'un emploi très délicat, même impossible en ce qui concerne les croûtes. Nous leur avons préféré la méthode dite des « tubes témoins » très utilisée en stérilisation pratique. Voici en quoi elle consiste : on introduit à l'endroit, dont on désire connaître la température maximum à laquelle il est porté, des tubes de verre scellés renfermant divers composés chimiques définis, en poudre, à point de fusion connu, mélangés avec quelques parcelles d'une matière colorante : si la température atteinte est inférieure à celle de fusion de la substance, on retrouve le tube intact dans le produit cuit ; dans le cas contraire, on observe que la substance a fondu et s'est mêlée à la matière colorante en teignant vivement l'intérieur du tube. On conçoit ainsi qu'avec une gamme de corps dont les points de fusion s'échelonnent progressivement, par un ou deux degrés, de 100 à 160°, on arrivera facilement à délimiter les températures atteintes en cours de cuisson.

Nous avons donc préparé toute une série de tubes témoins diversement colorés, correspondant aux points de fusion suivants :

102° exalgine	128° anhydride phthalique
104° pyrocatechine	132° urée
110° benzonaphtol	133° pyrogallol
117° terpine	135° aspirine
121° acide benzoïque	140° oxy-hydroquinone 1, 2, 3
123° naphtol	147° phénylurée
125° sulfonal	157° acide salicylique

(1) BROUARDEL indique 55 à 60°, AIMÉ GIRARD 101°, GRAHAM 100°, WALDO et WALSH 73 à 86° (et 86 à 95° pour la croûte), FENYVESSY et DIENES 94 à 104°, GAUJOUX 90 à 100°, LA ROSA 95 à 100°.

Les tubes de verre employés étaient de petit diamètre, ne dépassant pas un millimètre à l'intérieur, et avaient une longueur d'environ 4 centimètres ; nous les avons empli aux trois-quarts et scellé à la lampe. On a ainsi des témoins d'une grande sensibilité, comme nous l'avons vérifié dans une étuve de précision réglée au degré près.

Nous avons ensuite placé ces tubes témoins dans les parties de la pâte devant donner les diverses régions anatomiques du pain d'épices après cuisson et le pâton a été alors enfourné avec une fabrication normale. La température du four était de 160° au pyromètre. Notons que nos essais ont porté sur un *pavé du type Dijon*, en barres de 2 Kg. mises en moules de bois sur plaques de tôle, et que la cuisson a duré une heure et quart. L'examen des tubes à la sortie nous a permis, après une série d'expériences, de tirer les conclusions suivantes :

Pour le pain d'épices de Dijon cuit dans un four à 160° :

<i>la mie est soumise à une température atteignant</i>	<i>123 à 126°</i>
<i>la croûte latérale</i>	<i>128 à 132°</i>
<i>la croûte inférieure</i>	<i>135 à 140°</i>
<i>la croûte supérieure</i>	<i>138 à 140°</i>

Nous sommes donc assez éloignés de l'opinion de COLLIN qui prétendait que : « *l'amidon du pain d'épices, qui n'a pas suivi une température aussi élevée que celle exigée pour la cuisson du pain, est bien moins déformé* ». Si l'amidon est en effet moins déformé dans le pain d'épices que dans le pain ordinaire, nous estimons que ceci n'est pas dû à la température à laquelle il a été soumis, mais au moindre degré d'hydratation de la pâte qui évite les gonflements et déformations, ainsi qu'à l'absence de phénomène fermentatif.

Nous n'avons pas fait d'essais sur le genre Couque, mais on peut admettre que les chiffres sont sensiblement du même ordre, la température de cuisson au four étant à peu près identique à celle des pavés de Dijon. Seules les grosses Couques belges, cuites à une température ne dépassant pas 130°, mériteraient une étude spéciale que nous n'avons pu faire en raison des circonstances. Dans le cas de cuisson à températures nettement plus élevées que 160°, il est à supposer que les chiffres donnés ci-dessus sont encore plus ou moins accrus.

On voit donc que, *contrairement à ce qui a lieu dans le pain de boulangerie, la mie du pain d'épices se trouve portée à une température bien supérieure à 100° ; ceci s'explique assez facilement par le fait que la teneur en eau de la pâte de pain d'épicerie est bien inférieure à celle de la pâte de boulangerie et que, de plus, la croûte obtenue est moins imperméable et s'oppose moins à la transmission de la chaleur vers la masse interne. Pour la croûte, la température atteinte est sensiblement la même que pour le pain ordinaire, mais avec des variations selon les régions.*

3° VÉRIFICATION DE LA VARIATION DES SUCRES LORS DE LA CUISSON DES PÂTES DE BOULANGERIE :

Nous avons procédé chez plusieurs boulangers de Dijon à des essais en vue de savoir si l'on observait les mêmes phénomènes de disparition des

sucres dans le pain ordinaire que dans le pain d'épices. Nous avons opéré de la manière suivante : nous avons prélevé 100 grammes de pâte sur un pâton destiné à faire un pain long de trois livres, au moment même de la mise au four, et nous en avons immédiatement effectué l'analyse pour éviter que la fermentation ne vienne fausser les résultats. Après cuisson du pâton, nous avons analysé la mie, la croûte supérieure et la croûte inférieure du pain ainsi obtenu.

Les trois premières expériences ont porté sur des farines de blé dont le taux d'extraction était de 90 p. 100, la quatrième sur une farine de blé à 98 p. 100. Notons encore que l'expérience 3 correspondait à un pain mal cuit dont la cuisson avait duré un quart d'heure de plus que d'ordinaire (70 minutes au lieu de 50 environ). Les expériences 1 et 4 correspondaient à des pains bien cuits et l'essai 2 à un pain de cuisson moyenne.

Voici nos résultats, rapportés à 100 g. de substance sèche en ce qui concerne les sucres et l'acidité :

	Humi- dité	Sucres réduc- teurs (en glu- cose)	Sucres hydro- lysables (en sac- charose)	Sucre total	Acidité
<i>Premier essai :</i>					
Pâte	48,3	1,0	1,9	2,9	592
Mie	48,0	1,5	2,2	3,7	537
Croûte inférieure	16,5	0,9	2,4	3,3	352
Croûte supérieure	16,2	0,9	2,3	3,2	320
<i>Deuxième essai :</i>					
Pâte	49,6	1,1	2,4	3,5	268
Mie	48,6	1,7	3,1	4,8	143
Croûte inférieure	17,0	1,2	3,2	4,4	161
Croûte supérieure	14,4	1,45	3,15	4,6	142
<i>Troisième essai :</i>					
Pâte	48,5	1,9	1,6	3,5	617
Mie	48,0	5,1	1,2	6,3	542
Croûte inférieure	15,6	4,3	1,4	5,7	391
Croûte supérieure	13,4	3,3	1,3	4,6	354
<i>Quatrième essai :</i>					
Pâte	50,5	1,21	1,98	3,19	635
Mie	50,3	1,6	1,9	3,5	564
Croûte inférieure	19,7	1,1	2,0	3,1	395
Croûte supérieure	15,3	1,1	2,1	3,2	361

Les chiffres obtenus montrent qu'il y a, dès l'enfournement, accroissement du taux des sucres hydrolysables aussi bien que du taux des sucres réducteurs, ceci étant dû probablement au fait que la levure continue à agir encore un certain temps jusqu'au moment où la température atteinte par la pâte est trop élevée. On a alors stabilisation des taux de sucres dans la mie (résultats légèrement plus forts que pour la pâte), alors qu'on note une diminution des sucres réducteurs dans les croûtes ; cette réduction est certes faible, mais n'a rien d'étonnant, étant donné que le taux de glucose présent est faible et que ce sucre est moins facilement destructible que le lévulose comme nous le verrons plus loin. Quant à la teneur en sucres hydrolysables, elle semble plutôt légèrement augmenter et corres-

pondre à une saccharification partielle de l'amidon ou d'une autre substance hydro-carbonée intermédiaire facilement destructible.

Remarquons que nos résultats pour les sucres réducteurs sont en opposition avec ceux de L. LINDET et de TERRIER, obtenus lors d'essais en partie analogues ; en ce qui concerne les sucres hydrolysables, ils coïncident avec ceux de LINDET.

4° VÉRIFICATION DE LA VARIATION DES SUCRES ET DES MATIÈRES GRASSES LORS DE LA CUISSON DE « BISCUITS CASÉINÉS DU SECOURS NATIONAL » :

Nous avons effectué chez un industriel dijonnais des prélèvements à l'entrée du four tunnel servant à la cuisson de ces biscuits, puis à la sortie. La durée de cuisson était de 12 minutes, réglée aux températures successives suivantes : 320° - 350° - 300° - 180°.

Ayant déjà constaté que parfois en biscuiterie il pouvait disparaître, à l'analyse, une partie des lipides dans le produit fini, nous avons dosé cet élément par la même occasion.

Voici nos résultats, rapportés au produit sec en ce qui concerne les lipides et les sucres :

		Pâte	Biscuits
Humidité	en g. p. 100	28,4	3,4
Lipides	— —	8,0	7,22
Sucres réducteurs en glucose	— —	1,2	0,93
Saccharose	— —	16,6	17,4
Sucre total	— —	17,8	18,33

Ces chiffres correspondent bien à ce que nous avons déjà trouvé précédemment. On note également une légère disparition des matières grasses.

5° DISPARITION DES SUCRES DANS LES PAINS D'ÉPICES À LA FARINE DE BLÉ D'APRÈS LE TAUX DE SUCRAGE DE LA PÂTE :

Au cours de diverses expériences, nous avons été amené à soupçonner que la destruction des sucres du pain d'épices à la cuisson pourrait ne pas être la même selon le degré initial de sucrage des pâtes. C'est pourquoi nous avons procédé à une série d'essais, d'abord sur les fabrications du type Dijon à la farine de froment seule, puis sur celles du genre Couque à la farine de seigle seule.

A cet effet, il a été employé des matières premières qui ont toutes été analysées. On a alors confectionné des séries de pâtes à degrés de sucrage croissants de manière à obtenir, dans les mêmes conditions de cuisson et sous réserve de possibilité matérielles de fabrication (pâtes ni trop dures ni trop fluides), des *pains d'épices tout farine* d'une part, des *pains d'épices tout sucre* d'autre part, ainsi que toute la gamme intermédiaire.

Nous avons ainsi pu voir, par la même occasion, l'influence du taux des sucres sur les caractères organoleptiques du produit fini : alors qu'en type Dijon les pains d'épices *tout farine* (à taux de sucre inférieur à 30 p. 100) sont mal développés, présentent de très nombreux petits yeux dans leur mie de teinte jaune grisâtre et que leur croûte supérieure est matte, unie, non fendillée sur les bords, les pains d'épices *tout sucre* (à

taux de sucre supérieur à 32 p. 100) sont très bien développés ; leur coefficient d'imbibition est élevé, leur mie de belle teinte jaune d'or à reflets rougeâtres présente de gros yeux bien répartis dans toute la masse ; de plus, on note sur les bords de la croûte supérieure des fendilles caractéristiques.

Voici les résultats de nos essais, pratiqués à une température de cuisson de 160° pendant 75 minutes :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE
(100 Kg. farine + 69 Kg. sucre interverti à 76,5 % de sucre total)

	Pâte	PAIN { Développement 2,5 D'ÉPICES C ₁ 204		
		Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité en g. p. 100	18,2	16,7	8,9	8,3
Sucres réducteurs { sur produit tel quel..	30,0	23,5	24,1	23,5
{ sur produit sec	36,6	34,1	26,4	25,6
Saccharose { sur produit tel quel	1,2	1,3	1,3	1,3
{ sur produit sec	1,5	1,6	1,4	1,4
Sucre total { sur produit tel quel	31,2	29,8	25,4	24,8
{ sur produit sec	38,1	35,7	27,8	27,0
<i>Perte à la cuisson en :</i>				
Sucres réducteurs { sur produit sec	—	2,5	10,2	11,0
{ sur produit tel quel..	—	2,1	9,3	10,1
Saccharose { sur produit sec	—	+0,1	0,1	0,1
{ sur produit tel quel	—	+0,1	0,1	0,1
Sucre total { sur produit sec	—	2,4	10,3	11,1
{ sur produit tel quel	—	2,0	9,4	10,2

DEUXIÈME EXPÉRIENCE
(100 Kg. farine + 77,6 Kg. sucre interverti à 76,5 % de sucre total)

	Pâte	PAIN { Développement 2,7 D'ÉPICES C ₁ 210		
		Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité en g. p. 100	18,5	17,0	7,4	8,9
Sucres réducteurs { sur produit tel quel..	32,1	30,2	28,5	27,2
{ sur produit sec	39,4	36,4	30,8	29,9
Saccharose { sur produit tel quel	1,3	1,7	1,4	1,6
{ sur produit sec	1,5	2,0	1,5	1,7
Sucre total { sur produit tel quel	33,4	31,9	29,9	28,8
{ sur produit sec	40,9	38,4	32,3	31,6
<i>Perte à la cuisson en :</i>				
Sucres réducteurs { sur produit sec	—	3,0	8,6	9,5
{ sur produit tel quel..	—	2,5	8,0	8,7
Saccharose { sur produit sec	—	+0,5	0	+0,2
{ sur produit tel quel	—	+0,4	0	+0,2
Sucre total { sur produit sec	—	2,5	8,6	9,3
{ sur produit tel quel	—	2,1	8,0	8,5

TROISIÈME EXPÉRIENCE

(100 Kg. farine + 82 Kg. sucre interverti à 72,9 % de sucre total)

	Pâte	PAIN { Développement 2,8 D'ÉFICES { C ₁ 219		
		Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité en g. p. 100	20,7	18,2	9,7	8,9
Sucres réducteurs { sur produit tel quel..	33,6	31,3	29,2	28,8
{ sur produit sec	42,2	38,2	32,3	31,6
Saccharose { sur produit tel quel	0,8	1,9	1,9	2,0
{ sur produit sec	1,1	2,3	2,1	2,2
Sucre total { sur produit tel quel	34,4	33,2	31,1	29,8
{ sur produit sec	43,3	40,5	34,4	33,8

Perte à la cuisson en :

Sucres réducteurs { sur produit sec	—	4,0	9,9	10,6
{ sur produit tel quel..	—	3,3	9,0	9,9
Saccharose { sur produit sec	—	+1,2	+1,0	+1,1
{ sur produit tel quel	—	+0,9	+0,9	+1,0
Sucre total { sur produit sec	—	2,8	8,9	9,5
{ sur produit tel quel	—	2,3	8,1	8,9

QUATRIÈME EXPÉRIENCE

(100 Kg. farine + 86,2 Kg. sucre interverti à 76,5 % de sucre total)

	Pâte	PAIN { Développement 2,8 D'ÉFICES { C ₁ 241		
		Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité en g. p. 100	18,8	16,9	9,0	7,7
Sucres réducteurs { sur produit tel quel..	34,1	31,3	28,5	28,8
{ sur produit sec	43,2	37,4	31,3	31,1
Saccharose { sur produit tel quel	1,3	1,6	1,6	1,7
{ sur produit sec	1,6	2,1	1,8	1,9
Sucre total { sur produit tel quel	35,4	32,9	30,1	30,5
{ sur produit sec	44,8	39,5	33,1	33,0

Perte à la cuisson en :

Sucres réducteurs { sur produit sec	—	5,8	11,9	12,1
{ sur produit tel quel .	—	4,8	10,8	11,2
Saccharose { sur produit sec	—	+0,5	+0,2	+0,3
{ sur produit tel quel	—	+0,4	+0,2	+0,3
Sucre total { sur produit sec	—	5,3	11,7	11,8
{ sur produit tel quel	—	4,4	10,6	10,7

CINQUIÈME EXPÉRIENCE

(100 Kg. farine + 87,5 Kg. sucre interverti à 87,9 % de sucre total)

	Pâte	PAIN { Développement 2,35 D'ÉPICES { C ₁ 200		
		Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
Humidité en g. p. 100	13,6	11,7	8,2	7,4
Sucres réducteurs { sur produit tel quel..	35,3	34,4	29,2	29,5
{ sur produit sec	40,9	38,9	31,8	31,8
Saccharose { sur produit tel quel	5,8	4,6	6,3	6,5
{ sur produit sec	6,7	5,2	6,8	6,0
Sucre total { sur produit tel quel	41,1	39,0	35,5	36,0
{ sur produit sec	47,6	44,1	38,6	38,8
<i>Perte à la cuisson en :</i>				
Sucres réducteurs { sur produit sec	—	2,0	9,1	9,1
{ sur produit tel quel..	—	1,8	8,4	8,4
Saccharose { sur produit sec	—	1,5	+0,1	+0,3
{ sur produit tel quel	—	1,3	+0,1	+0,3
Sucre total { sur produit sec	—	3,5	9,0	8,8
{ sur produit tel quel	—	3,1	8,3	8,1

La perte de sucre total à la cuisson semble être sensiblement stable en fonction du taux de sucre, contrairement à nos premiers soupçons : elle est à situer entre 2,5 et 3,5 % dans la mie (résultats rapportés à la matière sèche), les quelques variations notées étant dues à ce que les cuissons des divers essais n'ont pas eu lieu simultanément et que d'autres facteurs ont pu influencer sur cette destruction (durée de chauffage, température, fours différents, etc...). Dans les croûtes, cette perte se situe entre 9 et 12 % : elle est généralement plus forte pour la croûte supérieure que pour la croûte inférieure.

Pour le saccharose, il n'y a pas de perte et l'on note plutôt généralement un gain de 0 à 1 %.

La perte des sucres réducteurs varie de 2 à 4 % dans la mie, tandis qu'elle est portée de 8,5 à 12 % pour les croûtes.

6° DISPARITION DES SUCRES DANS LES PAINS D'ÉPICES A LA FARINE DE SEIGLE D'APRÈS LE TAUX DE SUCRAGE DE LA PÂTE :

Nous avons pratiqué la même série d'essais avec la farine de seigle qu'avec la farine de blé, à cette différence près que le taux de sucrage était nécessairement plus élevé en raison de la nature même de la farine. La température de cuisson était de 160° environ, c'est-à-dire un peu plus

faible que dans l'industrie courante. Les Couques obtenues étaient de teinte orangée marron clair, beaucoup moins foncées et caramélisées que celles qu'on trouve actuellement dans le commerce et dont nous avons donné les chiffres d'analyse page 63. La perte en sucre y est donc peut-être un peu plus faible que dans ces produits commerciaux actuels, trop cuits à notre avis.

Voici nos résultats, la composition de la pâte étant donnée ici sous deux colonnes, l'une théorique (en admettant que seules les matières sucrantes apportent des sucres dosables), la deuxième correspondant à la réalité, la farine de seigle utilisée renfermant 0,4 p. 100 de sucres réducteurs et 5,8 p. 100 de sucres hydrolysables, exprimés en saccharose) :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

(100 Kg. farine + 90 Kg. sucre interverti à 77,0 % de sucre total (1))

	Pâte		COUQUE { Développement ... 1,6 C ₁ 181			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	18,0	18,0	18,4	12,15	10,7	16,3
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	35,2	35,3	34,0	31,6	31,6	—
{ sur produit sec	42,9	43,0	41,6	35,9	35,4	40,9
Saccharose { sur produit tel quel 1,25	1,25	4,4	3,6	3,6	4,3	—
{ sur produit sec 1,5	1,5	5,4	4,5	4,2	4,8	4,5
Sucre total { sur produit tel quel 36,45	36,45	39,7	37,6	35,2	35,9	—
{ sur produit sec 44,4	44,4	48,4	46,1	40,1	40,2	45,4

	Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
Perte à la cuisson en :						
Sucres réducteurs { sur produit sec	1,3	1,4	7,0	7,1	7,5	7,6
{ sur produit tel quel.	1,1	1,2	6,2	6,3	6,7	6,8
Saccharose { sur produit sec +3,0	+3,0	0,9	+2,7	1,2	+3,3	0,6
{ sur produit tel quel +2,5	+2,5	0,7	+2,4	1,1	+2,9	0,5
Sucre total { sur produit sec +1,7	+1,7	2,3	4,3	8,3	4,2	8,2
{ sur produit tel quel +1,4	+1,4	1,9	3,8	7,4	3,8	7,3

(1) Il a été incorporé en outre au braquage 1,25 Kg. d'eau, ceci n'intervenant que pour la question d'humidité pratique, donc sans intérêt pour les résultats sur produit sec.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE (100 Kg. farine + 142 Kg. sucre interverti à 77,0 % de sucre total)

	Pâte		COUQUE { Développement ... 1,7 C ₁ 174			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	19,1	19,1	18,0	11,5	9,55	14,6
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	43,6	43,7	41,3	41,7	42,1	—
	53,9	54,1	50,3	47,1	46,5	49,9
Saccharose { sur produit tel quel	1,6	4,0	4,2	4,5	4,1	—
	1,9	4,8	5,2	5,1	4,6	5,1
Sucre total { sur produit tel quel	45,2	47,7	45,5	46,2	46,2	—
	55,8	58,9	55,5	52,2	51,1	55,0
	Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
Perte à la cuisson en :						
Sucres réducteurs { sur produit sec....	3,6	3,8	6,8	7,0	7,4	7,6
	3,0	3,1	6,0	6,2	6,7	6,9
Saccharose { sur produit sec	+3,3	+0,4	+3,2	+0,3	+2,7	0,2
	+2,7	+0,3	+2,8	+0,3	+2,4	0,2
Sucre total { sur produit sec	0,3	3,4	3,6	6,7	4,7	7,8
	0,3	2,8	3,2	5,9	4,3	7,1

TROISIÈME EXPÉRIENCE (100 Kg. farine + 152 Kg. sucre interverti à 77 % de sucre total)

	Pâte		COUQUE { Développement 1,8 C ₁ 172			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	19,2	19,2	15,7	11,35	9,25	14,6
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	44,8	45,0	43,0	43,1	43,5	—
	55,4	55,6	52,1	48,6	47,9	51,6
Saccharose { sur produit tel quel	1,6	3,8	3,7	3,1	3,7	—
	2,0	4,8	4,3	3,5	4,1	4,2
Sucre total { sur produit tel quel	46,4	48,8	47,6	46,2	47,2	—
	57,4	60,4	56,4	52,1	52,0	55,8
	Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
Perte à la cuisson en :						
Sucres réducteurs { sur produit sec	3,3	3,5	6,8	7,0	7,5	7,7
	2,8	3,0	5,8	6,0	7,0	7,2
Saccharose { sur produit sec	+2,3	0,5	+1,5	1,3	+2,1	0,7
	+2,0	0,4	+1,3	1,1	+2,0	0,7
Sucre total { sur produit sec	1,0	4,0	5,3	8,3	5,4	8,4
	0,8	3,4	4,5	7,1	5,0	7,9

QUATRIÈME EXPÉRIENCE (100 Kg. farine + 170,5 Kg. sucre interverti à 77 % de sucre total)

	Pâte		CouQUE { Développement 2,1 C ₁ 168			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	19,4	19,4	16,5	11,0	9,8	14,6
Sucres réducteurs {	sur produit tel quel.	46,8	47,0	45,0	45,0	—
	sur produit sec	58,0	58,3	53,8	48,8	53,3
Saccharose {	sur produit tel quel	1,7	3,8	4,5	3,7	3,0
	sur produit sec	2,2	4,7	5,4	4,2	3,3
Sucre total {	sur produit tel quel	48,5	50,8	49,5	47,2	48,0
	sur produit sec	60,2	63,0	59,2	53,0	53,2

		Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
		appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
<i>Perte à la cuisson en :</i>							
Sucres réducteurs	{ sur produit sec ...	4,2	4,5	9,2	9,5	8,1	8,4
	{ sur produit tel quel.	3,5	3,8	8,2	8,5	7,3	7,6
Saccharose	{ sur produit sec	+3,2	+0,7	+2,0	0,5	+1,1	1,4
	{ sur produit tel quel	+2,7	+0,6	+1,8	0,4	+1,0	1,2
Sucre total	{ sur produit sec	1,0	3,8	7,2	10,0	7,0	9,8
	{ sur produit tel quel	0,8	3,2	6,4	8,9	6,3	8,8

CINQUIÈME EXPÉRIENCE (100 Kg. farine + 184 Kg. sucre interverti à 77 % de sucre total)

	Pâte		CouQUE { Développement 2,2 C ₁ 141			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	19,7	19,7	17,0	11,0	8,7	14,0
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	48,1	48,2	47,4	45,7	45,7	—
{ sur produit sec ...	59,9	60,0	56,8	51,3	50,0	56,0
Saccharose { sur produit tel quel	1,8	3,9	3,5	4,5	4,4	—
{ sur produit sec 2,2	2,2	4,9	4,5	5,1	4,8	4,7
Sucre total { sur produit tel quel 49,9	49,9	52,1	50,9	50,2	50,1	—
{ sur produit sec 62,1	62,1	64,9	61,3	56,4	54,8	60,7

		Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
		appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
<i>Perte à la cuisson en :</i>							
Sucres réducteurs	{ sur produit sec	3,1	3,2	8,6	8,7	9,9	10,0
	{ sur produit tel quel.	2,6	2,7	7,7	7,8	9,0	9,1
Saccharose	{ sur produit sec	+2,3	0,4	+2,9	+0,2	+2,6	0,1
	{ sur produit tel quel	+1,9	0,3	+2,7	+0,2	+1,9	0,1
Sucre total	{ sur produit sec	0,8	3,6	5,7	8,5	7,3	10,1
	{ sur produit tel quel	0,7	3,0	5,0	7,6	6,7	9,2

SIXIÈME EXPÉRIENCE

(100 Kg. farine + 180 Kg. sucre interverti à 87,9 % de sucre total)

	Pâte		COUQUE			
	Théori- quement	Prati- quement	Mie	Croûte infé- rieure	Croûte supé- rieure	Tranche entière
Humidité en g. p. 100	12,6	12,6	10,7	9,2	8,3	10,3
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	48,4	48,5	47,8	45,0	44,3	—
{ sur produit sec ...	55,5	55,6	53,5	49,5	48,2	52,6
Saccharose { sur produit tel quel 8,1	10,2	9,9	10,0	10,5	—	—
{ sur produit sec 9,1	11,5	11,1	11,2	11,5	11,2	11,2
Sucre total { sur produit tel quel 56,5	58,7	57,7	55,0	54,8	—	—
{ sur produit sec 64,6	67,1	64,6	60,7	59,7	63,8	63,8

	Mie		Croûte inférieure		Croûte supérieure	
	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle	appa- rente	réelle
Perte à la cuisson en :						
Sucres réducteurs { sur produit sec...	+2,0	2,1	6,0	6,1	7,3	7,4
{ sur produit tel quel.	1,8	1,9	5,5	5,6	6,7	6,8
Saccharose { sur produit sec +2,0	0,4	+2,1	0,3	+2,4	0	0
{ sur produit tel quel +1,8	0,4	+1,9	0,3	+2,2	0	0
Sucre total { sur produit sec 0	2,5	3,9	6,4	4,9	7,4	7,4
{ sur produit tel quel 0	2,3	3,6	5,9	4,5	6,8	6,8

Pour les pains d'épices à la farine de seigle, on voit donc que la perte du sucre total dans la mie, si l'on se base seulement sur les quantités de sucre interverti ajouté, apparaît comme très faible, de l'ordre de 0 à 1 % (sur produit sec). Or ceci est faux, car les glucides présents dans cette farine accroissent notablement le taux de sucres de la pâte, de sorte que la perte réelle est de 2,3 à 4,0, sans relation directe avec la concentration en matières sucrantes, comme pour le blé. Dans les croûtes cette perte, apparemment de 3,5 à 7,5, est en réalité de 7 à 10 %, légèrement plus élevée pour la croûte supérieure que pour la croûte inférieure.

Pour les sucres hydrolysables, alors qu'à première vue il semblerait qu'il y a un accroissement de ces substances de l'ordre de 2,0 à 3,5 % pour la mie et 1,0 à 3,5 % pour les croûtes, il résulte qu'il y a le plus souvent en réalité une perte de 0,4 à 0,9 % dans la mie, rarement une augmentation de 0,4 à 0,7 %. Quant aux croûtes, on note une perte générale de l'ordre de 0,1 à 1,4 % pour la croûte supérieure, et une perte fréquente de 0,5 à 1,2 % pour la croûte inférieure, rarement un accroissement de 0,2 à 0,3 %.

Pour les sucres réducteurs, on note toujours une perte réelle sensiblement identique à la perte théorique que l'on peut chiffrer de 1,5 à 4,5 % dans la mie, de 7,0 à 9,5 % dans la croûte inférieure et de 7,5 à 10,0 % dans la croûte supérieure.

7° RECHERCHE DE LA NATURE DU SUCRE SUR LEQUEL PORTE ESSENTIELLEMENT LA DISPARITION DES MATIÈRES SUCRANTES :

Comme nous l'avons vu, ce sont les sucres réducteurs sur lesquels porte la majeure partie, sinon la totalité, de la disparition des matières sucrées. Il nous reste à voir quel est celui des deux oses (glucose ou lévulose) sur lequel porte la destruction ; il apparaît *a priori* que ce doit être le lévulose qui doit être le plus atteint, car il est plus sensible à l'action des divers agents de destruction que le glucose.

Une simple lecture polarimétrique et l'application des formules données page 57 permettent de déterminer les quantités respectives de glucose et de lévulose constituant les sucres réducteurs, que nous avons précédemment dosés et exprimés globalement en sucre interverti.

Les résultats exposés dans les tableaux suivants se rapportent à certaines des expériences précédentes effectuées avec la farine de blé (voir pages 70 et 71).

	Pâte	Mie	Croûte inférieure	Croûte supérieure
PREMIÈRE EXPÉRIENCE :				
Lévulose sur produit sec	17,2	14,2	9,8	9,5
Glucose sur produit sec	19,4	19,9	16,1	16,1
Perte { en lévulose	—	3,0	7,4	7,7
{ en glucose	—	+0,5	3,3	3,3

DEUXIÈME EXPÉRIENCE :				
Lévulose sur produit sec	18,5	15,9	11,1	11,2
Glucose sur produit sec	20,9	20,5	19,7	18,7
Perte { en lévulose	—	2,6	7,4	7,3
{ en glucose	—	0,4	1,2	2,2

QUATRIÈME EXPÉRIENCE :				
Lévulose sur produit sec	19,8	16,1	12,1	12,2
Glucose sur produit sec	23,4	21,3	19,2	18,9
Perte { en lévulose	—	3,7	7,7	7,6
{ en glucose	—	2,1	4,2	4,5

AUTRE EXPÉRIENCE :				
Lévulose sur produit sec	20,0	16,4	13,5	12,3
Glucose sur produit sec	22,7	21,5	18,2	18,9
Perte { en lévulose	—	3,6	6,5	7,7
{ en glucose	—	1,2	4,5	3,8

Pour la farine de seigle (expériences des pages 73 à 76), nous n'avons fait les essais que sur la mie ; nous avons obtenu :

	EXPÉRIENCES									
	1		2		3		4		6	
	Pâte	Mie	Pâte	Mie	Pâte	Mie	Pâte	Mie	Pâte	Mie
Lévulose sur produit sec.	21,6	21,1	26,3	24,3	27,1	25,9	28,5	25,9	29,2	27,9
Glucose sur produit sec.	21,3	20,5	27,6	26,0	28,3	26,2	29,5	27,9	30,7	28,9
Perte { en lévulose	—	0,5	—	2,0	—	1,2	—	2,6	—	1,3
en glucose	—	0,8	—	1,6	—	2,1	—	1,6	—	1,8

Il résulte donc de ces expériences que *la perte en sucres réducteurs est différente en ce qui concerne le glucose et le lévulose. C'est sur ce dernier sucre que porte la majeure partie de la disparition, mais non la totalité ; ceci est très nettement apparent pour nos expériences à la farine de froment : pour la mie comme pour les croûtes, lorsqu'on a une perte de 1 % de glucose, celle de lévulose varie de 1,5 à 6,5.*

Or, pour la farine de seigle, l'examen des chiffres ci-dessus semble conduire à des conclusions inverses : le glucose paraîtrait généralement décroître en proportion légèrement supérieure au lévulose, parfois sensiblement égale. Bien que ceci dérouté au premier abord, il convient de se souvenir que la farine de seigle renferme une notable proportion de sucres hydrolysables, que nous avons exprimés conventionnellement en saccharose (voir page 31). Or, la nature de ces sucres hydrolysables est bien connue : c'est un trisaccharide, le *trifruetosane* (dont TILLEMANS et STROECKHER se sont servi pour caractériser la farine de seigle dans les mélanges), de formule $C_{18}H_{30}O_{15}$, qui n'existe sensiblement pas dans la farine de blé. Comme celui-ci est détruit en partie au cours de la cuisson pour donner trois molécules de lévulose, il est compréhensible que cette nouvelle quantité de sucre réducteur formée vienne contrebalancer les chiffres de perte réelle qui sont certainement identiques à ceux observés pour les préparations à la farine de blé : en effet on constate que, *chaque fois que le rapport de destruction lévulose-glucose est inversé, ceci correspond à une perte en sucres hydrolysables* (voir pages 70 et 71 les expériences 1 et 3) *et à une moindre perte en sucres réducteurs.*

Enfin, pour nous rendre exactement compte de ce qui se passe dans les pains d'épices fabriqués exclusivement au glucose et pour voir également les différences d'action du mode de cuisson, nous avons encore procédé à la série de fabrications suivantes :

- 1° Pâte blé-glucose massé (100 Kg. farine + 82,5 Kg. glucose) cuite :
en pains d'épices de 2 Kg.,
en minces non glacés de 25 g. environ.
- 2° Pâte blé-sucre interverti (100 Kg. farine + 82,5 Kg. sucre interverti) cuite :
en pains d'épices de 2 Kg.,
en minces non glacés de 25 g. environ.

La température de cuisson était plus élevée que lors de nos autres expériences ; elle était de :

200° pour les pavés, à raison de 45 à 50 minutes de durée,
260° pour les minces, à raison de 8 à 10 minutes de durée.

Nos analyses nous ont donné les résultats suivants :

	Au glucose			Au sucre interverti		
	Pâte	Pavé	Mince	Pâte	Pavé	Mince
Humidité en g. p. 100	16,7	14,7	11,6	21,2	16,8	10,4
Sucres réducteurs { sur produit tel quel.	31,2	30,5	31,7	30,7	27,2	30,2
{ sur produit sec ...	37,4	35,4	35,9	38,9	32,7	33,7
Saccharose { sur produit tel quel	0,6	1,3	2,2	1,0	1,8	2,1
{ sur produit sec	0,7	1,5	2,4	1,3	2,1	2,3
Sucre total { sur produit tel quel	31,8	31,8	33,9	31,7	29,0	32,3
{ sur produit sec	38,1	36,9	38,3	40,2	34,8	36,0
Lévulose sur produit sec	0	0	0	18,3	13,6	14,7
Glucose sur produit sec	37,4	35,4	35,9	20,6	19,1	19,0
<i>Perte à la cuisson :</i>						
des sucres réducteurs sur produit sec..	—	2,0	1,5	—	6,2	5,2
du saccharose sur produit sec	—	+0,8	+1,7	—	+0,8	+1,0
du sucre total sur produit sec	—	1,2	+0,2	—	5,4	4,2
du lévulose sur produit sec	—	—	—	—	4,7	3,6
du glucose sur produit sec	—	2,0	1,5	—	1,5	1,6

Ceci nous confirme que le glucose est bien détruit en cours de cuisson en proportion plus faible que le lévulose : *on a donc une perte en sucre moindre lorsque l'on cuit des pains d'épices au glucose massé que lorsqu'il s'agit de produits au sucre interverti ou au miel.* De plus, *la perte à la cuisson des glacés minces est bien moindre* (surtout en raison du fait que l'analyse a été effectuée sur une tranche entière et non sur la mie seulement) *qu'avec des pavés*, malgré la température plus élevée à laquelle ils sont soumis : c'est que la durée de chauffage est beaucoup plus réduite.

EN RÉSUMÉ, les sucres réducteurs subissent lors de la cuisson du pain d'épices, une destruction progressive de la mie vers la croûte supérieure (c'est-à-dire des surfaces les moins chauffées aux surfaces les plus chauffées). Nous évaluons celle-ci à (1) :

<i>Genre Dijon</i>	{ Mie	2,0 à 4,0 p. 100
	{ Croûte inférieure	8,6 à 11,9 —
	{ Croûte supérieure	9,5 à 12,1 —
		Cuisson à point.
<i>Genre Couque</i>	{ Mie	1,5 à 4,5 p. 100
	{ Croûte inférieure	7,0 à 9,5 —
	{ Croûte supérieure	7,5 à 10,0 —
		Cuisson trop forte
	{ Mie	2,5 à 5,0 p. 100
	{ Croûte inférieure	8,0 à 11,5 —
	{ Croûte supérieure	8,7 à 12,5 —

(1) Résultats à rapporter au produit desséché.

Cette destruction n'est pas uniquement due à une transformation en corps caraméliques, les températures auxquelles sont portées les diverses parties du pain d'épices en cours de cuisson ne justifiant pas la formation d'une grande quantité de ces composés, qui n'a lieu qu'à partir de 138-140° C., donc dans les croûtes uniquement. Elle correspond, pour sa majeure partie, à une perte de poids de la masse en cours de chauffage, de l'ordre de 2,5 à 3,0 p. 100 alors que la perte de sucres réducteurs est de 2 à 4 p. 100.

On peut donc conclure que la disparition des sucres réducteurs est due :

— pour la presque totalité (70 à 80 p. 100 environ), à une dégradation complète en corps volatils s'échappant du produit en cours de cuisson et formés par un mélange de divers composés qu'il n'est pas possible d'identifier dans un milieu aussi complexe ; il y a lieu de penser qu'il y a formation, en proportions indéterminables, de dérivés furaniques volatils et de produits acides tels que les acides lévulique (ou acide acétyl β -propiionique), trioxybutyrique, lactique, acétique et formique, corps plus ou moins volatils aux températures atteintes ou entraînaables par la vapeur d'eau et qui laissent d'ailleurs au produit fini une acidité plus élevée que celle de la pâte avant alcalinisation par les substances de levée. Il y a, de plus, formation en quantités assez notables d'anhydride carbonique, terme ultime de la dégradation, qui explique bien l'action levante du sucre interverti lui-même, *le sucre remplaçant la levure*, comme disent les professionnels. Il n'est même pas exclu de penser qu'il peut se former de légères traces d'alcool éthylique, mais en proportions probablement insignifiantes et insuffisantes pour mériter une récupération industrielle comme cela a été réalisé récemment pour le pain de boulangerie par DIETRICH, la fermentation apportant, elle, des quantités suffisantes de ce corps. Il ne nous a pas été possible d'entreprendre de recherches pour élucider la nature et les proportions de ces corps, car ceci aurait nécessité des transformations industrielles (des fours) ainsi que l'achat d'appareils qu'il n'est pas possible de réaliser actuellement.

— pour une faible part seulement (20 à 30 p. 100 au plus), à une transformation en composés caraméliques tels que caramélane ($C_{12}H_{18}O_9$), caramélène et caraméline, corps plus ou moins bien définis, qui communiquent leur teinte brune assez foncée à la croûte du pain d'épices. Cette dernière transformation doit avoir lieu en presque totalité dans les croûtes alors que la précédente se produit probablement presque uniquement dans la mie.

Cette destruction des sucres réducteurs porte surtout sur le lévulose, le glucose ne subissant qu'une faible attaque.

Les sucres hydrolysables, exprimés conventionnellement en saccharose, ne sont pas détruits au cours de la cuisson et on remarque même, dans le cas de la farine de blé, un léger accroissement de leur taux, ce qui indiquerait qu'il y a eu une légère saccharification de l'amidon de la farine. Pour les pâtes à la farine de seigle, on note au contraire une perte

qui peut atteindre 1,4 p. 100 (1), mais ceci s'explique par le fait que la farine de seigle renferme un triholoside (le *trifructosane*) qui se décompose à la chaleur, tandis que la farine de blé n'en contient sensiblement pas.

G. Valeur alimentaire du pain d'épices

La valeur alimentaire d'une denrée s'apprécie par l'évaluation du potentiel alimentaire des diverses substances organiques nutritives qui la constituent, en principe : lipides, protides et glucides. La valeur de ce potentiel s'exprime en grandes Calories. A la suite des travaux de nombreux chimistes et physiologistes, il a été démontré que les principes ingérés ne sont pas intégralement utilisés par l'organisme et qu'au lieu de leur *chaleur de combustion* « *in vitro* » (correspondant aux chiffres suivants de la colonne 1), on doit adopter des *coefficients d'utilisation pratique* établis entre autres par ATWATER (colonne 2). Continuant le principe préconisé par BRUÈRE dans ses tables alimentaires et repris par la *Commission médicale de l'Alimentation dans l'Armée* en 1940, nous avons adopté pour nos calculs les coefficients simplifiés suivants, très voisins de ceux d'ATWATER (colonne 3) :

	Chaleur de combustion <i>in vitro</i>	Coefficients d'utilisation d'ATWATER	Coefficients simplifiés de BRUÈRE
A 1 g. de lipides correspondent..	9,3	8,65	8,5 Calories
— protides — ..	5,7	3,68	3,7 —
— glucides — ..	4,1	3,88	3,9 —

La valeur énergétique d'une substance alimentaire s'exprime donc en *Calories utilisables par kilogramme de denrée* (2) ; on l'obtient en multipliant le pourcentage de chaque principe nutritif par les coefficients suivants :

Lipides : 85
Protides : 37
Glucides : 39

et en additionnant les nombres ainsi trouvés.

Par exemple, un pain d'épices dont la composition est la suivante :

lipides = 2,0 % ; protides = 6,0 % ; glucides assimilables (3) = 70,0 %

aura une valeur énergétique de :

$(2,0 \times 85) + (6,0 \times 37) + (70,0 \times 39) = 170 + 222 + 2730 = 3122$ Calories utilisables par kilogramme.

RÉSULTATS :

On trouve en général la même valeur énergétique pour la plupart des échantillons actuels de pain d'épices, qu'ils soient du type Dijon ou du

(1) Résultats à rapporter au produit desséché.

(2) Grandes calories.

(3) Déterminés par calcul comme il est dit page 48.

genre Couque (la teneur en glucides assimilables totaux restant sensiblement stable, *seul le rapport sucres/amidon étant variable*). Cette valeur est à situer aux environs de 3100 à 3300 Calories par kilogramme.

Pour les pains d'épices de Dijon du type avant guerre (avec jaune d'œuf) nous avons trouvé des chiffres plus élevés : entre 3370 et 3450 Calories au kilog.

H. Teneur du pain d'épices en vitamines

La valeur énergétique que nous venons d'étudier ne permet pas d'envisionner la valeur alimentaire du pain d'épices dans son ensemble, car cette dernière dépend en outre des éléments minéraux (*calcium et phosphore* principalement) apportés par la denrée ainsi que de sa teneur en ces *facteurs accessoires de l'alimentation* que l'on dénomme *vitamines*.

Considérons d'abord quelles sont les vitamines apportées par les diverses matières premières :

— *les matières sucrantes* n'en apportent aucune ; seul le miel, d'après certains auteurs (CAILLAS), pourrait renfermer quelques faibles traces de vitamine B₁ et C ;

— *les farines de céréales* (1) apportent des quantités encore appréciables de vitamines B₁ (160 γ p. 100) et B₂ (700 à 1000 γ p. 100), A et E, mais ne renferment sensiblement pas de vitamines C et D ;

— *le jaune d'œuf* renferme, au contraire, outre des proportions appréciables de vitamines B₁ (400 γ p. 100) et B₂ (700 γ p. 100), des traces notables de vitamines liposolubles, notamment de la vitamine A (au taux d'environ 1500 γ p. 100) et de la vitamine D (à la dose d'environ 1,25 γ p. 100) ; la vitamine C y est absente. Mais il a été observé que ces vitamines disparaissent partiellement (vitamine B₁) ou même totalement (vitamine D) dans le produit cuit ;

— *les diverses épices et plantes condimentaires*, employées surtout à l'étranger dans le pain d'épices, renferment parfois des traces notables de certaines vitamines.

La vitamine D aurait été particulièrement intéressante à doser, car on sait que celle-ci permet, lorsqu'elle leur est associée, une meilleure assimilation du calcium et du phosphore présents dans les aliments et dont nous avons étudié les proportions dans le pain d'épices page 41.

Or, il est aisé de se rendre compte, qu'étant donné la quantité de jaune d'œuf entrant dans la confection des pains d'épices de Dijon (6 p. 100 au maximum), la limite supérieure de vitamine D entrant dans la pâte est de l'ordre de 0,075 γ p. 100. De plus, si l'on considère que cette vitamine court de grands risques d'être détruite par la cuisson, il devient illusoire de procéder à un dosage. En effet, le seul appareil que nous ayons pu avoir à notre disposition était un photomètre de PULFRICH dont la

(1) Au taux d'extraction de 80 p. 100 environ.

limite de sensibilité, dans l'application de la méthode de BROCKMANN et YUN HWANG CHEN, est de l'ordre de quelques gamma.

I. Acidité

Les méthodes actuellement pratiquées pour apprécier l'acidité des farines consistent à doser les acides gras de la denrée solubles dans l'alcool à 95°; ces acides gras, formés aux dépens de la matière grasse des farines, sont de natures diverses et on ne rencontre que rarement les degrés d'altération ultime comme les acides acétique et lactique ; mais au cours de cette opération on dose aussi d'autres substances acides, tel l'acide phosphorique ou ses sels acides (la phytine de la farine étant hydrolysée sous l'influence de la phytase) et des amino-acides provenant d'une décomposition partielle des protéines par les enzymes protéolytiques. L'acidité des pâtes de pain d'épicerie est en outre compliquée du fait de l'introduction des matières sucrantes qui apportent leurs constituants acides propres. Il est donc évident qu'on ne peut espérer caractériser les différentes natures d'acidités dans un milieu aussi complexe : il faut les doser en bloc. C'est ce que nous avons fait en modifiant partiellement la méthode courante actuellement employée pour des raisons que nous exposerons plus loin.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — 5 g. de pain d'épices (ou de pâte), en petits fragments, sont exactement pesés au trébuchet et introduits dans un flacon de 100 cm³ bouché à l'émeri. On ajoute 10 cm³ d'eau distillée et agite, en position verticale, pendant 5 minutes au moins, jusqu'à ce que toute la masse soit réduite en une bouillie, sans aucun grumeau. On ajoute alors 40 cm³ d'alcool à 95° neutre et agite à nouveau, en position horizontale, pendant 10 minutes. On laisse en repos, en position inclinée, en agitant toutes les heures, pendant quelques secondes, à la main. On laisse reposer la nuit. Le lendemain on décante le liquide surnageant ; on en prélève 20 cm³, y ajoute 10 cm³ d'eau distillée et *exactement* deux gouttes de solution de phénolphthaléine. On titre l'acidité par la solution 0,05 N (N/20) de soude. Soit n le nombre de centimètres cubes employés. L'acidité du produit, exprimée conventionnellement en mg. d'acide sulfurique p. 100, est de :

$$122,5 \times n$$

Nous avons employé en début d'opération le traitement préalable des produits par l'eau (alors que d'ordinaire on ne pratique l'extraction des acides que par l'alcool à 95°) afin de pouvoir dilacérer les pâtes qui n'étaient pas délitées par l'alcool et restaient en fragments intacts.

Dans certains cas où les croûtes étaient fortement colorées et donnaient un liquide trop sombre, nous avons déterminé le virage à la touche en présence de solution de rouge de phénol sensibilisée, jusqu'à virage au rouge-violet franc.

RÉSULTATS. — Au cours de l'étude précédente nous avons vu que la maturation des pâtes se traduit par une acidification croissante de celles-ci, bien que non excessive et généralement un peu plus faible que la

limite d'acidification d'une farine ordinaire placée seule dans les mêmes conditions. Alors que l'acidité au moment de la confection des pâtes-mères est située aux environs de 100 selon les matières premières employées, elle s'élève peu à peu en 6 mois à 200 et même 250, sans qu'on note un taux plus élevé dans les parties externes desséchées que dans la masse interne.

Au moment du braquage, l'acidité est appelée à varier en raison de l'addition de substances alcalines de levée : elle décroît notablement et l'on passe même parfois à une légère alcalinité.

En cours de cuisson, l'acidité s'élève à nouveau jusqu'à 110-150 pour les fabrications au blé et 150-200 pour celles au seigle, la croûte étant légèrement plus acide que la mie.

En vieillissant le pain d'épices prend peu à peu un *goût de vieux*, ses caractères organoleptiques agréables s'estompent et son acidité s'accroît progressivement, plus ou moins rapidement selon les conditions de conservation : elle peut atteindre après 2 à 3 ans les valeurs de 200 à 280, mais ne dépasse guère 180 si le produit a été conservé en boîte métallique hermétique ou en lieu sec.

Rappelons qu'au cours de nos expériences de boulangerie nous avons vu que l'acidité (déterminée dans les conditions ci-dessus définies) diminuait régulièrement en cours de cuisson et que cette chute était plus accentuée dans les croûtes que dans la mie. On peut donc admettre que cette diminution correspond à une perte en acides volatils ou à la combinaison partielle d'acides minéraux ou organiques à des composés organiques.

La différence observée entre les acidités respectives des croûtes et mie du pain d'épices et du pain de boulangerie tient probablement au fait que, le premier renfermant beaucoup de sucre, ceux-ci donnent au cours de la cuisson des substances intermédiaires de décomposition à réaction acide, qui contribuent à accroître le taux d'acidité, tandis que la pâte de boulangerie renfermant très peu de sucres ne donne pas les mêmes résultats.

J. Arsenic et métaux toxiques

Nous avons recherché l'*arsenic* dans les matières premières servant à la fabrication du pain d'épices, notamment les matières sucrantes (voir page 35). Or, nous n'en avons pas décelé (1), ou des traces infimes, malgré les craintes que l'on pouvait, de prime abord éprouver en raison de la possibilité d'emploi d'acides commerciaux impurs pour les interversions ou hydrolyses. Il est donc normal que nous n'ayions pas trouvé trace de ce métalloïde toxique dans les divers pains d'épices que nous avons examinés.

Notons qu'il a été signalé par certains auteurs, comme VILLIERS, COLLIN et FAYOLLE, et récemment encore par KLING, que le pain d'épices pouvait parfois renfermer du *bichlorure d'étain* et du *savon*, « *l'un et l'autre employés pour faciliter la falsification et blanchir la farine* » (KLING). Il nous semble d'ailleurs que dans cette assertion il s'est glissé une erreur de typographie : ce n'est pas « *faciliter la falsification* » qu'il faut lire, mais « *faciliter la panification* » comme le précise bien PELLERIN : « *Le savon*

(1) Remarquons que nous avons effectué cette recherche selon la méthode de CRIBIER, après minéralisation nitro-sulfo-perchlorique.

servirait à faciliter la panification et le sel d'étain à blanchir la pâte faite avec des mélasses et de la farine de froment ».

La recherche de ces substances ne nous a jamais donné de résultats positifs et il nous semble curieux que cet emploi ait pu même être envisagé car le produit fini eut acquis une saveur bien peu recommandable. S'il a été examiné par certains chimistes des pains d'épices renfermant de ces substances, n'était-ce pas le résultat d'accidents plutôt que d'une fraude préméditée ?

Nous avons aussi recherché le *chromate de plomb*, dont ROTHÉA a signalé l'emploi comme colorant en pain d'épicerie, dans quelques échantillons assez colorés de pains d'épices français. Pour cela nous avons traité les cendres encore charbonneuses de 5 g. de produit par 5 cm³ d'acide nitrique au dixième ; après léger chauffage et filtration, nous avons ajouté 0,5 g. d'acétate de soude cristallisé : nous n'avons observé aucun précipité de chromate de plomb. Cette recherche serait d'ailleurs peut-être intéressante à pratiquer sur certains produits étrangers fortement colorés, bien qu'il existe à l'heure actuelle des colorants organiques plus intéressants et moins nocifs que le chromate de plomb.

Remarquons cependant que, lors de la détermination des cendres, nous avons parfois observé que celles-ci présentaient une teinte bleu-verdâtre paraissant due à des sels de cuivre. Les recherches que nous avons faites nous ont montré que ceci provenait de l'emploi comme substance levante de bicarbonate de soude qui renfermait des *traces de cuivre*, mais à doses extrêmement faibles, à la limite des possibilités des dosages pratiques courants, donc inoffensives.

K. RÉSULTATS ANALYTIQUES COMPARÉS

ALQUIER, en 1906, résumant en un tableau les résultats de onze analyses de pain d'épices données jusqu'alors par divers auteurs antérieurs, cite les chiffres suivants :

Eau	en g. p. 100 (moyenne)	: 13,05
Cendres	—	: 1,68
Lipides	—	minimum : 0,63 moyenne : 3,45 maximum : 9,5
Protides	—	minimum : 3,74 moyenne : 6,05 maximum : 7,43
Cellulose	—	: 0,80
Glucides assimilables	—	minimum : 62,3 moyenne : 75,75 maximum : 85,57
Sucres	—	(moyenne) : 36,32
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg. (1)		: 3470
	(2)	: 3528

(1) Calculée par nous-même selon les coefficients 8,5 — 3,7 et 3,9.

(2) Calculée par ALQUIER selon les coefficients 8,9 — 4,0 et 4,0.

Mais ces chiffres, de même que ceux d'autres auteurs, ne permettent pas une discrimination entre la composition des divers genres de pains d'épices du commerce.

Nous donnons ci-dessous le résumé de nos résultats analytiques correspondant à *plus d'une centaine d'analyses* complètes ou partielles, classés d'après les trois grands genres commerciaux français :

a) Fabrication genre Dijon :

	Type d'avant 1940	Type actuel		
		mini- mum	moyenne	maxi- mum
Eau en g. p. 100	—	14,3	15,0	17,0
Cendres	0,75 à 1,85	0,45	1,15	1,95
Lipides	2,98 à 3,65	0,95	1,30	1,50
Protides	7,50 à 10,5	6,0	7,0	9,0
Cellulose	0,30	0,20	0,40	0,60
Glucides assimilables	72,2	69,95	75,15	78,1
Matières sucrées ...	32,0	28,5	32,0	33,5
Matières amylacées.	40,2	41,45	43,15	44,6
Valeur énergétique en Calories uti- lisables par Kg.	3370 à 3415	—	3300	—
Rapport « sucres/amidon »	0,8	0,6	0,8	0,9

b) Fabrication genre Demi-Couque :

	Type d'avant 1940	Type actuel		
		mini- mum	moyenne	maxi- mum
Eau en g. p. 100	—	15,0	15,7	18,0
Cendres	0,5 à 1,0	0,65	0,85	1,15
Lipides	0,9 à 1,1	0,85	1,1	1,3
Protides	3,5 à 6,0	3,5	4,6	6,0
Cellulose	0,30 à 0,35	0,20	0,40	0,60
Glucides assimilables	79,0	72,95	77,35	79,8
Matières sucrées ...	41,0	36,0	41,0	46,0
Matières amylacées.	38,0	33,8	36,35	36,95
Valeur énergétique en Calories uti- lisables par Kg.	3125 à 3350	—	3280	—
Rapport « sucres /amidon »	1,1	1,0	1,2	1,5

c) Fabrication genre Couque :

	Minimum	Moyenne	Maximum
Eau en g. p. 100	16,0	18,6	20,8
Cendres	0,60	0,65	0,70
Lipides	0,75	0,85	1,0
Protides	3,0	4,1	4,5
Cellulose	0,20	0,40	0,60
Glucides assimilables	72,4	75,4	79,45
Matières sucrées	47,0	48,0	55,0
Matières amylacées	24,45	25,4	27,4
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	—	3165	—
Rapport « sucres /amidon »	1,6	1,9	2,3

ESSAIS DE PAINS D'ÉPICES SPÉCIAUX

Nous nous sommes réservé de parler ici de divers essais de réalisation de pains d'épices spéciaux qui ont eu pour but, depuis ces années dernières, de remplacer tout ou partie des farines alimentaires usuelles par d'autres produits tels que la « farine de tourteau d'arachide » et la farine de vesce. Nous parlerons enfin de quelques expériences personnelles d'introduction de « farine de marron d'inde » et de pectine dans des pains d'épices du genre Couque et Dijon.

1^o *Pain d'épices à la farine d'arachide.* — En 1941 nous avons eu l'occasion d'examiner, au *Laboratoire de Chimie du Bureau Central des Recherches à Paris*, une Couque dans laquelle il avait été incorporé 20 p. 100 de farine de tourteau d'arachide alimentaire. Les caractères organoleptiques n'étaient sensiblement pas différents de la fabrication témoin normale ; le développement était de 2,3, donc identique à celui des Couques ordinaires ; la teinte était un peu plus claire et la saveur en était agréable et plus onctueuse ; on ne notait pas les crissemments désagréables si caractéristiques de la farine d'arachide, probablement masqués par l'onctuosité du pain d'épices. Les résultats analytiques furent les suivants :

		Couque à la farine d'arachide	Couque ordinaire
Eau	en g. p. 100	16,5	16,3
Cendres	—	0,96	0,95
Lipides	—	1,44	0,25
Protides	—	5,40	2,80
Glucides totaux	—	75,7	79,7
Acidité, en mg. d'SO ₄ H ₂ ..	—	122	—
Sucres réducteurs	—	36,5	36,0
Saccharose	—	9,9	11,0
Sucre total	—	46,4	47,0
Amidon	—	24,8	26,2
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.		3275	3233

On peut en conclure que l'incorporation de farine d'arachide au pain d'épices n'en modifie pas les qualités. Il semblerait même qu'elle contribue à le conserver frais plus longtemps.

Cet essai était intéressant puisqu'il permettait, avec une économie appréciable de farine de céréales, d'obtenir un produit aussi nutritif et dont la teneur en matières azotées était même accrue. Mais aucune fabrication pratique n'a été depuis poursuivie dans cette voie.

2^o *Pain d'épices à la farine de vesce.* — En juillet et octobre 1943 nous avons eu à examiner au *Laboratoire Régional du Ravitaillement de Dijon* des pains d'épices fabriqués uniquement avec un mélange de farine de vesce (dont l'analyse est donnée page 32) et de sucre interverti. Ceux-

ci, en forme de petits pains parallélépipédiques de $12,5 \times 6,7 \times 2,6$ cm., pesaient 60 g. et avaient un développement variable de 1,6 à 2,4. Leur coefficient d'imbibition était assez élevé (206) et le produit, bien imbibé, n'était nullement pâteux. La saveur, bien que sucrée, était un peu fade mais acceptable ; elle eut gagné à être relevée en épices.

Nos résultats analytiques sont les suivants :

	Analyse 1	Analyse 2
Eau en g. p. 100	14,35	11,9
Cendres	1,12	1,35
Lipides	0,84	0,95
Protides ($N \times 6,25$)	10,4	12,5
Cellulose	0,71	1,3
Glucides assimilables	72,58	72,0
Sucres réducteurs (1)	28,2	29,0
Saccharose	23,6	16,5
Sucre total	51,8	45,5
Recherche de l'acide cyanhydrique	négative	négative
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	3290	3350

Ils démontrent que l'on peut faire un pain d'épices acceptable en remplaçant les farines de blé ou de seigle par d'autres, mais certains points de technique seraient à améliorer pour obtenir un produit d'aussi bonne qualité que le pain d'épices actuel qui est le fruit d'une vieille expérience.

3° *Pain d'épices à la farine de marron d'Inde.* — La farine de marron d'Inde employée est constituée par la poudre sèche des cotylédons de la graine du Marronnier (*Aesculus Hippocastanum* L.), privés des saponosides, du quercitroside et des divers produits solubles qu'ils renferment naturellement.

Cette substance paraissait de prime abord intéressante (voir son analyse ci-dessous) pour remplacer en pain d'épicerie une partie des farines de céréales, comme l'avait déjà signalé PARMENTIER en 1773 pour la confection du pain de boulangerie (2). C'est pourquoi nous avons tenté de fabriquer des pains d'épices du genre Demi-Couque en y introduisant 10 et 20 p. 100 de ladite farine, les autres constituants étant le sucre interverti et la farine de seigle.

Les résultats sont décevants : en effet, l'adjonction progressive de farine de marron d'Inde provoque une chute du développement et du coefficient d'imbibition du pain d'épices obtenu ; la mie en devient de plus en plus compacte et acquiert une teinte grisâtre défavorable ; la saveur est pâteuse et fade.

(1) Remarquons que l'absence d'acide cyanhydrique dans le produit nous a permis de doser les sucres par notre méthode habituelle ; sinon, il eût convenu de tenir compte de ce facteur de trouble dans le dosage, comme l'ont indiqué HÉRISSEY et CHALMETA.

(2) *Des végétaux qui pourraient suppléer en temps de disette à ceux que l'on emploie communément à la nourriture des hommes.* Mémoire couronné par l'Académie des Sciences, Belles Lettres et Arts de Besançon, in-12, Paris, 1773.

Voici nos résultats analytiques :

	Farine de Marron d'Inde	Fabrication témoin	Fabrication à 10 p. 100	Fabrication à 20 p. 100
Développement	—	2,1	1,9	1,8
Ci	—	175	147	125
Humidité	11,9	17,8	18,35	19,8
Cendres	2,24	0,79	0,88	0,94
Matières grasses	0,33	0,56	0,31	0,24
Matières azotées (N × 6,25) ...	7,56	5,25	4,18	3,93
Cellulose	3,60	0,56	0,77	0,95
Glucides assimilables	74,37	75,04	75,51	74,14
Valeur énergétique, en Calories utilisables par Kg.	3210	3170	3125	3060
Sucres réducteurs	0,1	39,2	38,6	38,2
Saccharose	0,4	2,8	1,9	1,7
Sucre total	0,5	42,0	40,5	39,9
Amidon	73,87	33,04	35,01	34,24
Extrait à l'alcool à 70°	1,22	—	—	—

L'emploi de cette farine alimentaire en pain d'épicerie est donc sans intérêt, puisqu'il défavorise les caractères organoleptiques (développement et coefficient d'imbibition notamment) et diminue la valeur alimentaire des produits obtenus par rétention d'eau : ceci est à attribuer à la non-plasticité de la pâte due au manque de gluten de cette farine, qui est en réalité plutôt une « fécule impure » qu'une farine au sens propre du mot.

4° *Pain d'épices à la pectine.* — La *pectine commerciale* est un liquide visqueux provenant principalement de la concentration des jus d'épuisement des marcs de pomme de cidrerie ou de distillerie ; on la trouve plus rarement à l'état desséché et pulvérulent. Elle renferme des *matières pectiques*, glucides polymérisés intermédiaires entre les mucilages et les gommés, et sert surtout à la gélification des confitures.

Nous basant sur les indications trouvées dans la littérature allemande à ce sujet, nous avons procédé chez un fabricant dijonnais à des essais d'incorporation de *jus pectique ordinaire pour confiserie* dans des pâtes pour pain d'épices du genre Dijon, auquel certains adressent précisément le reproche de sécher trop vite et de ne pas conserver le moelleux des Couques. Nous avons pratiqué deux expériences, la première en incorporant 7,5 p. 100 de jus pectique à la pâte, la seconde en portant cette quantité à 10 p. 100.

Voici les résultats analytiques obtenus sur les deux fabrications ainsi réalisées, ainsi que sur un essai témoin sans pectine :

	Produit témoin	Produit à 7,5 p. 100 de pectine	Produit à 10 p. 100 de pectine
Développement	2,9	2,8	2,4
Coefficient d'imbibition	201	192	187
Humidité en g. p. 100	16,4	22,9	24,3
Sucres réducteurs	30,7	28,5	28,2
Saccharose	1,3	1,0	1,0
Sucre total {	sur produit tel quel	32,0	29,5
	sur produit sec.	38,2	38,3
			38,6

Les caractères organoleptiques sont sensiblement identiques, bien que la teinte de la mie soit un peu plus grise ; le développement paraît diminuer assez nettement et le coefficient d'imbibition légèrement. Mais ces inconvénients pourraient être évités en employant de la pectine sèche pulvérisée (actuellement introuvable) au lieu de jus pectiques toujours sulfités et en déterminant expérimentalement les doses exactes de substances levantes que l'on doit alors ajouter.

Ce qui est certain, c'est que ce procédé revient à introduire une quantité d'eau assez considérable dans la pâte (6 à 8 p. 100 environ), qui ne disparaît pas à la cuisson et joue probablement le rôle de *conservateur* de la mollesse et de l'onctuosité du produit fini. En tout cas, le pavé ainsi fabriqué conserve un goût de frais pendant quelques temps, mais il se dessèche ensuite rapidement en donnant un produit dur et cassant, à mie brillante compacte n'ayant plus rien de comparable au pain d'épices. Il ne s'y développe cependant pas de moisissures.

Il pourrait donc y avoir un intérêt commercial à confectionner de telles spécialités pour leur conserver leur fraîcheur pendant quelques jours, *malgré la diminution corrélative de la valeur nutritive*, mais des essais sont encore à faire dans cette voie, surtout dans le domaine des *petites fantaisies*, les pavés n'étant pas susceptibles d'être ainsi améliorés, au contraire.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail nous nous sommes efforcé de mettre au point la chimie du pain d'épices et de sa fabrication. Celle-ci, en effet, n'avait donné lieu jusqu'à maintenant qu'à des travaux fragmentaires très restreints, dont les résultats n'étaient pas toujours cohérents. Il nous est apparu tout de suite qu'une partie de cette incohérence était dûe au fait que nombre de chimistes ne connaissent pas la fabrication du pain d'épices et que, dans les analyses courantes de cette denrée, les résultats étaient rapportés à la substance telle quelle, c'est-à-dire humide. Or l'humidité du pain d'épices variant entre 14 et 20 p. 100, il était *a priori* évident que, pour obtenir des résultats comparables et facilement interprétables, il fallait rapporter ceux-ci à la substance sèche. C'est ce que nous avons fait constamment au cours de notre étude chaque fois qu'il ne s'agissait pas de déterminer la composition centésimale d'un produit commercial.

Nous avons constaté d'autre part que le choix de la prise d'essai était un facteur d'importance, car la constitution de la mie et des croûtes n'est pas comparable, en particulier en ce qui concerne les teneurs en eau et en sucres. Sauf dans quelques cas particuliers, nous nous en sommes tenus généralement à un échantillon moyen prélevé dans la mie, dont l'homogénéité de composition est convenable et qui constitue nettement la partie principale du pain d'épices.

Ces observations étant faites, nous avons en premier lieu mis au point des méthodes d'appréciation pratique des principaux caractères organoleptiques de cet aliment, notamment du développement et du coefficient d'imbibition, qui nous ont conduit aux remarques suivantes :

DÉVELOPPEMENT DU PAIN D'ÉPICES. — Celui-ci caractérise le degré de porosité plus ou moins grande de la mie et l'aspect plus ou moins *levé* de la denrée.

Il est fonction de trois facteurs :

a) Il dépend de la nature de la farine employée, les préparations à la farine de blé (*genre Dijon*) ayant un développement supérieur en principe (c'est-à-dire dans de bonnes conditions de fabrication) à celles à la farine de seigle (*genre Couque*) ;

b) Pour chacun de ces genres, il semble qu'il y ait une augmentation du développement en fonction du taux de sucrage, ceci jusqu'à un certain

maximum, puis chute difficile à compenser, même par modification de l'adjonction de substance levante. D'une façon générale les pâtes doivent être sucrées entre 29 et 55 p. 100 : *celles à la farine de blé seule entre 29 et 35 p. 100* et *celles à la farine de seigle entre 44 et 55 p. 100* ; quant aux *pâtes mixtes au blé et seigle leur taux de sucrage varie entre 36 et 45 p. 100*. Ces taux extrêmes correspondent aux possibilités industrielles de confection d'une pâte ni trop molle ni trop ferme, pouvant se travailler convenablement au pétrin et lors du façonnage.

c) A degré de sucrage égal, l'emploi judicieux des substances levantes permet d'améliorer le développement jusqu'à un maximum au delà duquel la pâte retombe en donnant un produit fini défectueux *en cuvette*.

Les valeurs trouvées pour les principaux types commerciaux sont les suivantes :

Genre Dijon	2,5 à 3,4
Genre Demi-Couque { Couque dijonnaise	2,2 à 2,6
{ Reims	1,9 à 2,3
Genre Couque	1,7 à 2,2

COEFFICIENT D'IMBIBITION. — Il représente l'aptitude du pain d'épices à une bonne insalivation et à une incorporation convenable dans le bol alimentaire ; c'est donc un test de digestibilité du produit. Il décroît à mesure qu'augmente le taux de sucrage du pain d'épices et se chiffre à :

190 à 270 pour le genre Dijon	
130 à 200 —	Demi-Couque
moins de 140 —	Couque

L'ANALYSE CHIMIQUE du pain d'épices a porté sur les diverses matières minérales et organiques qui le constituent. Outre l'étude particulière de chacune de celles-ci, nous avons pu évaluer la valeur alimentaire du produit en déterminant sa *valeur énergétique* et son *rapport calcium/phosphore* dont le rôle est si important dans l'assimilation du calcium. L'étude des matières sucrées a particulièrement retenu notre attention, car il fallait, comme nous l'avons précédemment exposé, expliquer une perte de sucres au cours de la fabrication : nous avons examiné leurs variations dans les divers genres de pains d'épices, dans les diverses régions constitutives de ceux-ci et, après avoir mis en évidence leur disparition partielle, nous avons tenté d'en donner une explication.

Nos résultats s'expriment dans les paragraphes suivants :

HUMIDITÉ : Le pain d'épices présente une humidité assez faible variant globalement entre 14 et 20 p. 100 ; mais il est assez sensible aux variations de l'humidité atmosphérique, notamment le *genre Dijon* à la farine de blé qui se dessèche très facilement. Son humidité n'est pas également répartie dans toutes ses régions : les croûtes sont moins humides que

la mie et parmi elles la croûte supérieure est généralement la plus sèche ainsi que les croûtes latérales. On peut admettre une humidité moyenne globale de 15 p. 100 pour le *pain d'épices de Dijon*, de 16 p. 100 pour les *Demi-Couques* et de 18 à 19 p. 100 pour les *Couques*, bien que, comme nous venons de le dire, elle soit variable d'après les conditions de conservation du produit.

MATIÈRES MINÉRALES : Elles sont assez variables en quantité, mais on peut cependant admettre pour les préparations sans épices végétales ligneuses ni œufs, qu'elles sont de l'ordre de 0,35 à 1,15 p. 100, rapportées à la denrée telle quelle, et de 0,75 à 1,85 p. 100 pour les produits renfermant des œufs. L'alcalinité des cendres, exprimée en bicarbonate de soude, varie de 0,25 à 0,75 selon les genres et modèles.

Quant à la teneur en calcium et en phosphore, elle révèle une assez faible proportion de ces éléments dans les *Couques*, *Demi-Couques* et *produits actuels du genre Dijon* (6 à 12 mg. p. 100 de calcium ; 155 à 180 mg. p. 100 de phosphore, soit un rapport Ca /P de 0,04 à 0,08), tandis que le *pain d'épices de Dijon aux œufs* apportait une quantité plus appréciable de ces éléments (40 à 50 mg. p. 100 de calcium et 200 mg. p. 100 de phosphore, soit un rapport Ca /P de 0,2 environ). Or on sait que les besoins journaliers de l'homme adulte normal sont de 800 mg. environ de calcium (ceux de l'adolescent étant de 1200 à 1400 mg.), avec un rapport Ca /P de 0,6 à 0,8. On voit donc que si les *Couques* et les pains d'épices actuels n'offrent qu'un apport calcique bien faible et mal équilibré, celui de *Dijon aux œufs* en offre déjà une quantité appréciable et que son rapport Ca /P, bien qu'encore un peu faible par rapport à l'optimum des physiologistes, est nettement plus intéressant que celui des autres variétés. Comme dans l'alimentation des adolescents le *pain d'épices de Dijon* est souvent associé au lait, dont le rapport Ca /P est excessif (1,3), on voit que ces deux aliments sont deux compléments l'un de l'autre et constituent à ce point de vue un ensemble alimentaire très intéressant.

TENEUR EN LIPIDES : elle est très faible : 0,75 à 1,5 p. 100 pour les genres actuels et jusqu'à 3,65 p. 100 pour les genres anciens aux œufs. Cette faible teneur contribue précisément à la bonne conservation du produit qui ne rancit jamais.

TAUX DE PROTIDES : il est assez variable selon les fabrications, le *type Dijon* en présentant toujours le pourcentage le plus élevé (6 à 10,5 p. 100) alors que la *Couque* en renferme seulement 3 à 4,5 p. 100. Ces matières sont également réparties dans les diverses régions (compte tenu des humidités respectives) contrairement à ce qui a lieu pour les sucres.

CELLULOSE : Ce corps, glucide inerte, inassimilable et *encombrant*, existe dans le pain d'épices en proportions faibles de l'ordre de 0,20 à 0,60 p. 100, ce qui correspond, au point de vue équivalence d'inertie, à une farine à 65-75 % dans le cas actuel d'emploi de farine dont le taux

d'extraction est de 80 %, ce pourcentage étant encore restreint dans les fabrications d'avant guerre à farines dont le blutage était encore plus poussé. Seule l'incorporation d'épices en élève légèrement le taux selon la nature de celles-ci.

GLUCIDES ASSIMILABLES : La répartition de leurs constituants varie d'après les types de fabrication : le *rapport sucres-amidon* passe de 0,6-0,9 pour le *genre Dijon* à 1,0-1,5 pour les *Demi-Couques* et à 1,6-2,3 pour les *Couques*.

Les matières les plus intéressantes de ce groupe, tant du point de vue alimentaire que du point de vue de leur étude chimique dans la denrée, sont les sucres : sucres réducteurs et faibles quantités de sucres hydrolysables (conventionnellement exprimés en saccharose) dont l'ensemble constitue le *sucré total*. Notre étude de ces produits a mis en évidence les points suivants :

1° *Le sucre total du pain d'épices n'est pas également réparti dans les diverses régions anatomiques ; son taux va en diminuant de la mie centrale vers la mie extérieure, la croûte inférieure, les croûtes latérales et la croûte supérieure. Dans la mie elle-même, ce taux est toujours inférieur à ce qu'il était dans la pâte initiale.*

2° *Le taux de sucres hydrolysables a tendance à s'accroître au cours de la cuisson, en faible quantité certes, mais pouvant atteindre 1 p. 100. Ceci est à attribuer à une saccharification partielle de l'amidon de la farine sous l'influence du chauffage ; nous avons observé le même phénomène lors d'expériences analogues sur des produits de boulangerie. Si ceci n'est pas directement visible dans les produits à la farine de seigle, c'est que celle-ci renferme un sucre hydrolysable spécial en quantités notables : le *trifrucosane*, qui vient fausser les résultats, car il est en partie décomposable par la chaleur.*

3° *La teneur en sucres réducteurs du pain d'épices, dans les conditions normales de température des fabrications industrielles, subit une chute prononcée de la mie vers la croûte ; en effet, en prenant pour base la teneur initiale de la pâte en sucres, on peut évaluer cette perte, par rapport au produit anhydre, à :*

	Genre Dijon	Genre Couque	
		cuisson normale	trop cuite
Mie	2,0 à 4,0	1,5 à 4,5	2,5 à 5,0
Croûte inférieure	8,6 à 11,9	7,0 à 9,5	8,0 à 11,5
Croûte supérieure	9,5 à 12,1	7,5 à 10,0	8,7 à 12,5

Nous avons fait des observations sensiblement identiques, toutes proportions gardées, dans le cas du pain de boulangerie.

Cependant, dans les préparations faites exclusivement au glucose massé, on n'observe pas une diminution aussi prononcée du taux de ce sucre dans le pain d'épices (2,0 au lieu de 6,2) ; nous verrons pourquoi au paragraphe suivant.

Pour les *petites fantaisies*, du genre *minces non glacées* par exemple,

la perte en sucres est moindre, car, bien que la température à laquelle ces produits sont portés soit beaucoup plus élevée, la durée de la cuisson en est très réduite. Dans le cas de confections de ce genre au glucose seul, on observe une perte encore plus faible que dans les pavés (1,5 p. 100) qui est compensée, au point de vue du sucre total, par une légère saccharification.

4° *Cette chute du taux des sucres réducteurs est différente pour le glucose et le lévulose* : comme nous l'avons également constaté au cours d'expériences de fabrication de sucre interverti, c'est le lévulose qui subit la majeure partie de la perte et l'on peut estimer que, lorsqu'on a une diminution de 1 p. 100 du taux de glucose, celle du lévulose varie de 1,5 à 6,5 p. 100, avec une grande fréquence aux environs de 4,0 p. 100.

5° *La cause de cette perte en sucres n'est pas à rapporter à une fermentation*, contrairement à l'idée ayant généralement cours dans les milieux professionnels qu'il existe une *fermentation pain d'épicière* au cours du vieillissement des pâtes-mères. On n'observe qu'une légère acidification de la pâte, qui ne correspond même pas à celle qu'aurait subi la farine seule placée dans les mêmes conditions. Le vieillissement des pâtes-mères n'est qu'une évolution maturative correspondant à un *confisage* de la farine qu'il pourrait être intéressant d'étudier par des méthodes physico-chimiques appropriées.

6° *Nous estimons que la cause de cette disparition des sucres est à rapporter au degré élevé de sucrage de la denrée, à l'état de sucres réducteurs, qui se dégradent sous l'influence des divers agents du milieu que constitue la pâte soumise à la chaleur du four*. Cette dernière est, en effet, nettement plus élevée que dans le pain de boulangerie et nos déterminations permettent de la situer aux températures suivantes :

	Pain d'épices (cuisson à 160°)	Pain de boulangerie (cuisson à 260-270°)
Mie	123 à 126°	101 à 103°
Croûte latérale	128 à 132°	125 à 140°,5
Croûte inférieure	135 à 140°	
Croûte supérieure	138 à 140°	

D'après ces températures on voit que dans la mie la perte en sucres ne peut être expliquée par une caramélisation partielle de ceux-ci, la température n'y étant pas suffisamment élevée. Dans les croûtes au contraire, plus ou moins vivement colorées d'ailleurs en *teinte pain d'épices*, le degré de chaleur atteint peut expliquer la dégradation partielle en caramel.

7° Nos essais nous ont montré que *la disparition des matières sucrées n'est pas fonction du taux de sucrage des pâtes*.

8° Il nous reste à donner une explication sur la façon dont se produit la perte en sucres constatée. Nous estimons, d'après nos expériences, que celle-ci s'effectue selon le processus suivant :

80 p. 100 environ du sucre disparu subit au cours de la cuisson, comme des expériences de rendement et le calcul nous l'ont montré, une *décomposition sensiblement totale en composés volatils* parmi lesquels il y a lieu d'envisager

les principaux produits de dégradation des oses (tous plus ou moins volatils ou entraînaibles par la vapeur d'eau), notamment les acides lévulique, trioxybutyrique, lactique, acétique et formique, l'anhydride carbonique (terme ultime de la dégradation, qui est précisément à la base de l'*action levante* du sucre), des dérivés furaniques et peut-être même de l'alcool éthylique en faibles quantités. Nous n'avons pu étudier cette question afin de préciser la nature et les quantités de ces divers corps, en raison des difficultés actuelles de se procurer les appareils et de réaliser les transformations industrielles nécessaires à ces essais.

20 p. 100 environ seulement du sucre disparu sont transformés en corps caraméliques plus ou moins bien définis (caramélane, caraméline et caramélène) qui colorent les croûtes où ils se forment en raison de la température élevée atteinte par celles-ci.

9° A la suite de nos expériences et calculs, nous estimons que le dosage des sucres du pain d'épices doit toujours s'effectuer sur la mie, qui correspond à la majeure partie de la masse totale (70 à 80 p. 100 environ), car les croûtes en renferment notablement moins et peuvent donner des résultats par défaut tandis que, si l'on compare les résultats d'analyse de la mie à ceux obtenus par calcul pour le pain d'épices entier, on voit que ces derniers ne sont guère inférieurs à ceux obtenus sur la mie (environ 0,5 p. 100). Donc, en pratique courante, seule la mie doit intéresser le chimiste en vue de la détermination du taux des sucres de la denrée.

VALEUR ALIMENTAIRE DU PAIN D'ÉPICES : La valeur alimentaire de ce produit est à examiner sous trois angles différents :

1° *Valeur énergétique* : celle-ci est très appréciable car elle se chiffre par un apport de 3100 à 3300 Calories par kilogramme pour toutes les fabrications actuelles ainsi que pour les Couques et peut atteindre 3450 Calories pour le genre Dijon aux œufs.

Le pain d'épices se situe donc parmi les meilleurs aliments nutritifs courants, à l'exclusion des corps gras ; en effet voici, à titre de comparaison, la valeur énergétique de quelques autres aliments usuels :

Pain ordinaire	2.445	Calories
— de farine à 98 %	env. 2.200	—
Pâtes alimentaires	3.425	—
Confitures	2.280	—
Lait entier, le litre	665	—
Fromages { à pâte molle, type Camembert	2.690	—
{ à pâte ferme, type Gruyère	3.350	—

2° *Apports minéraux* : Nous avons déjà dit que l'apport en calcium et en phosphore des Couques et genres actuels était assez faible en quantité comme en *qualité* (rapport Ca/P), mais le genre Dijon aux œufs apporte un taux de calcium déjà appréciable, non encore convenablement équilibré, mais facilement corrigible par une alimentation variée, lactée par exemple.

3° *Teneur en Vitamines* : Le pain d'épices, exception faite d'une teneur en vitamines B₁ et B₂ que l'on peut comparer à celle du pain ordinaire, ne renferme sensiblement pas de vitamines liposolubles et notamment de

vitamine D, dont la présence eût été si intéressante pour la fixation assimilatoire du calcium. Le taux d'œufs introduits dans le genre Dijon est actuellement très insuffisant pour espérer arriver à une solution de ce problème dans le sens désirable.

En dernière analyse on peut conclure que *les fabrications du type Dijon aux œufs* présentent un incontestable avantage sur les autres genres de pains d'épices : elles offrent dans leurs matières minérales un apport de calcium et de phosphore non négligeable, en rapport physiologique mieux équilibré que dans les Couques, bien qu'encore insuffisant ; leur teneur en lipides n'est pas négligeable, tout en étant insuffisante pour provoquer une altération par rancissement ; leur taux de matières azotées est nettement supérieur à celui des autres fabrications ; de plus, leur développement et leur coefficient d'imbibition dépassent de loin ceux de la Couque ; enfin leur taux d'humidité assez faible en fait un produit d'excellente conservation.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ADRIAN (A.). — De l'emploi des mélasses pour l'alimentation des animaux. *Revue de l'Intendance*, 1901, 999.
2. ALQUIER (J.). — Les aliments de l'homme. *Revue de la Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire*, Masson et C^{ie}, édit., Paris, 1906.
3. ARPIN (M.) et PECAUD (M. T.). — Le dosage de l'acidité des farines. *Ann. Fals. et Fr.*, 1922, 283.
4. ARPIN (M.) et PECAUD (M. T.). — Détermination du volume des pains. *Ann. Fals. et Fr.*, 1922, 394.
5. BALLAND (A.). — Sur la température intérieure du pain sortant du four. *C. R. Acad. Sciences*, 1893, **117**, 519.
6. BALLAND (A.) et MASSON. — Sur la stérilisation du pain et du biscuit sortant du four. *C. R. Acad. Sciences*, 1893, **117**, 797.
7. BALLAND (A.). — Extrait des œuvres de Parmentier. Instruction sur les moyens de suppléer le sucre dans les principaux usages qu'on en fait... *Revue de l'Intendance*, 1900, 728.
8. BALLAND (A.). — Tables d'analyses des principaux aliments. *Revue de l'Intendance*, 1907, 639.
9. BALLAND (A.). — Les aliments. Baillièrre et Fils, édit., Paris, 1907.
10. BERTRAND (G.). — Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 1285.
11. BERTRAND (G.). — De la présence d'un glucoside cyanogénétique, la vicianine, dans les graines de *Vicia angustifolia*. *Revue scientifique*, avril 1907.
12. BOULLANGER (E.). — Distillerie. Collection de l'Encyclopédie Agricole, Baillièrre édit., Paris, 1909.
13. BRUÈRE (P.). — Principes d'alimentation rationnelle des collectivités. Fournier, édit., Paris, 1932.
14. BRUGEAS (C.). — Quelques simplifications dans le dosage des sucres par la méthode de Bertrand. *Ann. Fals. et Fr.*, 1932, 196.
15. COLLIN (E.). — Les farines alimentaires et leurs produits dérivés. *Ann. Fals. et Fr.*, 1918, 372.
16. DELGA (J.), ROUQUETTE (A.) et ANDRÉ (P.). — Phosphore total et phosphore lipoidique de quelques aliments d'origine végétale. *Communication à la Société Chimique de France, section de Montpellier, le 3 juillet 1940*.
17. DENIGES (G.), CHELLE (L.) et LABAT (A.). — *Précis de Chimie Analytique*. Maloine, édit., Paris, 1930, t. I, page 691.
18. DENIGES (G.). — Moyens simples pour caractériser la farine d'arachide. *Bull. trav. soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 153.
19. DIETRICH (K.). — Installation permettant l'obtention de l'alcool à partir du pain en fermentation. *Z. Ges. Getreidewes.*, 1942, **32**, 115, d'après *Chimie et Industrie*, 1943, **50**, 196.
20. DUNLAP (F.). — Maturing Flour (maturation des farines). *Chemical and Metallurgical Engineering*, 26 juillet et 8 novembre 1922, d'après *Ann. Fals. et Fr.*, 1923, 50.
21. FENYVESSY (B.) et DIENES (L.). — Ist das gebackene Brot steril ? *Zeitsch. f. Hyg.*, 1911, **69**, 223.
22. FIEHE (J.). — Le miel naturel et le miel artificiel. *Zeitsch. Nahr. Genuss.*, 1907, **16**, 75.

23. FIEHE (J., et KORDATZKY (W.). — Degré d'acidité (concentration en ions H) du miel et du miel artificiel. — *Zeit. für Lebens.*, 1928, 55.
24. GAUJOUX (E.). — A propos du pain et des pâtisseries. *Revue d'Hygiène*, 1911, 33, 1176.
25. GIRARD (A.). — Sur la température de cuisson du pain. — *C. R. Acad. Sciences*, 1893, 117, 584.
26. GRAHAM. — La chimie de la panification. Paris, 1882, 13.
27. GUILLEMET (R.), REISS (C.) et GUILBOT (A.). — Sur les lipides du tourteau d'arachide. — *Mémoire présenté à la Société de Chimie Biologique le 19 mai 1942*.
28. GUILLIN (R.). — Analyses alimentaires. Baillière, édit., Paris, 1923.
29. HÉRISSEY (H.) et CHALMETA (A.). — Sur le dosage des sucres réducteurs et en particulier du glucose par les liqueurs cupro-alcalines en présence d'acide cyanhydrique. *Ann. Fals. et Fr.*, 1929, 214.
30. KIETZ (E.). — Die Hönig- und Lebkucken Fabrikation. Killinger, édit., Nordhausen am Harz.
31. KLING (A.). — Méthodes actuelles d'expertises chimiques employées au Laboratoire Municipal de Paris. Tome IV, Dunod, édit., Paris, 1941.
32. LANE (J.) et EYMON (L.). — Détermination des sucres réducteurs au moyen de la liqueur de Fehling avec le bleu de méthylène comme indicateur interne. — *Chimie et Industrie*, 1923, V, 10, 653.
33. LA ROSA (C.). — Sui microorganismi del pane e sulla resistenza alcuni germi patogeni alla temperatura del forno. *Ann. Ig.*, 1928, 38, 23.
34. LEY (*Intendant Général*). — Cours des Substances, Tome III: « Le pain ». Leconte, édit., Marseille, 1941.
35. LINDET (L.). — Sur les états que présente l'amidon dans le pain tendre et le pain rassis. — *Revue de l'Intendance*, 1902, 441.
36. MACHEBEUF (M.). — Recherches sur les composés phosphorés du sang normal. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1926, 8, 464.
36. MARCHADIER et GOUJON. — Œufs granulés, comprimés d'œufs, poudre d'œufs. *Ann. Fals. et Fr.*, 1920, 94.
37. MARCHAND (H.). — Contribution à l'étude sur la cuisson du pain. *Revue de l'Intendance*, 1909, 193.
38. MASSY (R.). (*Pharmacien Colonel*). — Cours des Substances Alimentaires. École Supérieure de l'Intendance, Marseille, 1941.
39. MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE ET DU RAVITAILLEMENT. — Bureau Central des Recherches. — Instruction relative à la détermination de la valeur énergétique des substances alimentaires. 2 juillet 1941.
40. MOREAU (E.). — Analyse des miels français. *Annales des Falsifications*, 1910, 513.
41. MOREAUX. — Valeur de la réaction de Fiehe dans l'analyse chimique des miels. *Ann. Fals. et Fr.*, 1936, 22.
42. MUTELET (F.). — Le miel et son analyse. *Annales des Falsifications*, 1910, 503.
43. MUTELET (F.) et MOROY (J.). — Documents analytiques sur les miels français. *Ann. Fals. et Fr.*, 1923, 344.
44. NOTTIN (P.). — Le blé, la farine, le pain. Hachette, édit., Paris, 1940.
45. PARMENTIER (A.). — Rapport sur le pain des troupes, lu à l'Institut National le 21 brumaire an V (11 novembre 1796). *Revue de l'Intendance*, 1897, 1.
46. PATEIN et DUFAU. — Défécation des solutions sucrées par le nitrate acide de mercure. *Annales de Chimie Analytique*, 1902, 15, 4.
47. PELLERIN (G.). — Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires. Maloine, édit., Paris, 1928.
48. BISCUITS PERNOT. — *Le pain d'épices de Dijon*. Son histoire, sa fabrication, ses qualités. Développement de sa vente. Biscuits Pernot édit., Dijon, 1914.
49. RANDOIN (L.) et SIMONNET (H.). — Les Vitamines. Armand Colin, édit., Paris, 1942.
50. ROTHEA (F.). — Comment dépister rapidement les fraudes alimentaires. — Doin, édit., Paris, 1910.
51. ROUSSEL (J.). — Survivance des bacilles pathogènes dans le pain après cuisson. *Revue de l'Intendance*, 1907, 122.
52. SEMICHON (L.) et FLANZY (M.). — Recherches sur la défécation des liquides sucrés par les sels mercuriques. *Ann. Fals. et Fr.*, 1926, 209.
53. SIVADJIAN (J.). — La chimie des vitamines et des hormones. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1938.

54. STÖCKLIN (L.). — La réaction de Fiehe dans l'analyse des miels. *Annales des Falsifications*, 1912, 116.
 55. STÖCKHER (R.). — Recherche de la farine de seigle dans les farines et les produits de boulangerie. *Zeits. Unters. Lebensm.*, 1932, 63, 514.
 56. SULLIVAN (B.). — Constituants inorganiques du blé et de la farine. *Cereal Chem.*, 1933, 10, 503.
 57. TERRIER (J.). — Les teneurs respectives en amidon, dextrine et glucose de la croûte et de la mie du pain. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 1941, 32, 166.
 58. TILLEMANS (J.), HOLL (H.) et JARILAMA (K.). — Un nouvel hydrate de carbone extrait de la farine de seigle. Méthode permettant de déceler la farine de seigle dans la farine de blé ou dans les autres farines. — *Zeits. Unters. Lebensm.*, 1928, 56.
 59. UZAN (M.). — Vitamines des aliments. Baillière, édit., Paris, 1938.
 60. VILLIERS (A.), COLLIN (E.) et FAYOLLE (M.). — Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires. Aliments sucrés. Aliments féculents. Doin, édit., Paris, 1909.
 61. WALDO (F. J.) et WALSH (D.). — Does baking sterilis bread ? *The Lancet*, 20 octobre 1894, 906.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE	
DÉFINITION ET ÉTUDE HISTORIQUE DU PAIN D'ÉPICES	11
DEUXIÈME PARTIE	
FABRICATION DU PAIN D'ÉPICES	
CHAPITRE I. — PRINCIPES DE LA FABRICATION	13
CHAPITRE II. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MATIÈRES PREMIÈRES.	15
TROISIÈME PARTIE	
ÉTUDES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AU PAIN D'ÉPICES	
CHAPITRE I. — APPRÉCIATION DES CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES DU PAIN D'ÉPICES	21
Croûte supérieure	21
Croûte inférieure	22
Croûtes et parties latérales	22
Mie	23
Mensurations-Développement	24
Essai d'imbibition	26
CHAPITRE II. — EXAMEN MICROSCOPIQUE DU PAIN D'ÉPICES.	
Recherche de la farine employée	28
Caractérisation des épices	29
Caractérisation des moisissures	29
CHAPITRE III. — ÉTUDE CHIMIQUE DE LA FABRICATION PAIN D'ÉPICIÈRE.	
I. — EXAMEN PARTICULIER DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES.	31
II. — ÉTUDE CHIMIQUE SPÉCIALE DU PAIN D'ÉPICES.	
A. — Eau-Humidité	36
Prises d'essais.	37
B. — Matières minérales-Cendres	39
C. — Lipides	42
D. — Protides	43
E. — Glucides inertes-Cellulose	47
F. — Glucides assimilables-Sucres-Amidon	48
Mise au point des méthodes de dosage.	
1° Dissolution et défécation de la prise d'essai	49
2° Hydrolyse	50
3° Méthode de dosage	51

4° Prises d'essais pour les dosages des sucres réducteurs et du saccharose	53
5° Recherche de la nature et des proportions des constituants des sucres réducteurs	57
6° Dosage de l'amidon	59
Étude de la « fermentation pain d'épicière »	59
Étude de la variation des sucres au cours de la cuisson	62
1° Vérification de la non dissimulation des sucres à l'analyse.	65
2° Détermination des températures de cuisson des diverses régions du pain d'épices	66
3° Vérification de la variation des sucres lors de la cuisson des pâtes de boulangerie	67
4° Vérification de la variation des sucres et des matières grasses lors de la cuisson de « biscuits caséinés » du Secours National.	69
5° Disparition des sucres dans les pains d'épices à la farine de blé d'après le taux de sucrage de la pâte	69
6° Disparition des sucres dans les pains d'épices à la farine de seigle d'après le taux de sucrage de la pâte	72
7° Recherche de la nature du sucre sur lequel porte essentiellement la disparition des matières sucrantes	77
G. — Valeur alimentaire du pain d'épices	81
H. — Teneur du pain d'épices en vitamines	82
I. — Acidité	83
J. — Arsenic et métaux toxiques	84
K. — Résultats analytiques comparés	85
CONCLUSIONS	91
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	98

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA MESURE DES VISCOSITES

VU :

Le Président de Thèse :

G. SIMON.

VU ET APPROUVÉ :

Dijon, le 4 octobre 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

P. BUGNON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Dijon, le 4 octobre 1944.

Le Recteur de l'Académie de Dijon :

G. DAUX.

